

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO – MATEMATIČKI FAKULTET
GEOLOŠKI ODSJEK

ANJA PARADŽIK

**MINERALOŠKA OBILJEŽJA PANONSKIH LAPORA I
PRIPADAJUĆIH TALA NA PODRUČJU IZMEĐU BAČUNA I
KAŠINE, MEDVEDNICA**

Diplomski rad

predložen Geološkom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta

Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog stupnja

magistra geologije

Zagreb, siječanj 2017.

Ovaj rad izrađen je na Mineraloško – petrografskom zavodu Geološkog odsjeka, pod vodstvom prof. dr. sc. Nenada Tomašića u sklopu diplomskog studija Geologija (smjer Mineralogija i petrologija) na Prirodoslovno – matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Zahvale

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem mentoru prof. dr. sc. Nenadu Tomašiću na bezuvjetnoj pomoći, savjetima i strpljenju prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem dipl. ing. Štefici Kampić na pomoći prilikom laboratorijskih analiza.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Draženu Balenu i prof. dr. sc. Goranu Kniewaldu koji su mi omogućili obavljanje stručnih praksi za vrijeme studija.

Posebno se zahvaljujem obitelji i prijateljima na podršci tijekom studiranja.

Sadržaj

1. UVOD	1
1.1. GEOGRAFSKI POLOŽAJ I GEOLOŠKA GRAĐA PODRUČJA ISTRAŽIVANJA	2
1.2. LAPORI	6
1.3. MINERALI GLINA	7
1.3.1. Definicija minerala glina	7
1.3.2. Nastanak minerala glina	7
1.3.3. Struktura minerala glina	8
1.3.4. Klasifikacija minerala glina	9
1.4. KRATKI PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA	13
2. MATERIJALI I METODE	14
2.1. UZORKOVANJE	14
2.2. ODREĐIVANJE ACIDITETA I UDJELA KARBONATA	22
2.3. IZDVAJANJE GLINOVITE FRAKCIJE	23
2.4. ODREĐIVANJE KAPACITETA IONSKE IZMJENE	24
2.5. METODA RENDGENSKE DIFRAKCIJE	29
2.5.1. Priprema uzoraka za rendgensku difrakciju	31
2.5.2. Izrada neorijentiranih preparata	32
2.5.3. Izrada orijentiranih preparata	32
3. REZULTATI	34
3.1. REZULTATI KALCIMETRIJE	34
3.2. REZULTATI MJERENJA ACIDITETA	35
3.3. REZULTATI MJERENJA KAPACITETA KATIONSKE IZMJENE (CEC)	36
3.4. REZULTATI RENDGENSKE DIFRAKCIJSKE ANALIZE	38
4. RASPRAVA	55
5. ZAKLJUČAK	60
6. POPIS LITERATURE	61

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno – matematički fakultet
Geološki odsjek

Diplomski rad

MINERALOŠKA OBILJEŽJA PANONSKIH LAPORA I PRIPADAJUĆIH TALA NA PODRUČJU IZMEĐU BAČUNA I KAŠINE, MEDVEDNICA

ANJA PARADŽIK

Rad je izrađen: Mineraloško – petrografski zavod, Geološki odsjek
Prirodoslovno – matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu
Horvatovac 95, 10 000 Zagreb

Sažetak: Ovaj rad se bavi proučavanjem raspodjele minerala glina kroz horizonte tla i lapora jugoistočnih padina Medvednice na lokalitetima Markuševac, Furdini, Kašina i Bačun. Kalcimetrijom je određen udio karbonatne komponente koja se povećava idući od horizonta A do horizonta C. Aciditet je određen mjerenjem supstitucijske i stvarne kiselosti. Laboratorijskim postupcima za potrebe izrade orijentiranih preparata uklonjeni su karbonati, organska tvar i Fe-Al-Mn oksidi/oksihidroksidi. Metoda rendgenske difrakcijske analize provedena je na neorijentiranim i orijentiranim preparatima. Neorijentirani preparati pokazali su cjelokupni sastav prije uklanjanja karbonata, organske tvari i Fe-Al-Mn oksida/oksihidroksida, dok su na orijentiranim preparatima identificirani samo minerali glina na temelju karakterističnih bazalnih maksimuma. Na neorijentiranim preparatima pronađeni su kvarc, dolomit, kalcit, klorit, illit-muskovit dok su u orijentiranim preparatima identificirani illit, klorit te mješanoslojna glina illit/smektit. Kapacitet kationske izmjene (CEC) mjeren je pomoću bakrovog etilendiaminskog kompleksa na uzorcima prije i nakon uklanjanja prethodno spomenutih faza. U vršnom horizontu svakog lokaliteta vrijednosti CEC-a prije uklanjanja faza su znatno veće.

Ključne riječi: minerali glina, tlo, lapor, Medvednica, kalcimetrija, aciditet, karbonati, organska tvar, Fe-Al-Mn oksida/oksihidroksidi, rendgenska difrakcija, CEC

Rad sadrži: stranica I- VI, 64, slika 39, tablica 20, literaturnih navoda 36

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Središnja geološka knjižnica, Horvatovac 102a, Zagreb

Mentor: Dr.sc. Nenad Tomašić, redoviti profesor

Ocjenjivači: Dr. sc. Nenad Tomašić, redoviti profesor

Dr. sc. Marijan Kovačić, izvanredni profesor

Dr.sc. Đurđica Pezelj, docentica

Rad prihvaćen: 13.siječnja 2017.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Master's thesis

MINERALOGICAL PROPERTIES OF PANNONIAN MARL AND RELATED SOILS IN THE AREA BETWEEN BAČUN AND KAŠINA, MT MEDVEDNICA

ANJA PARADŽIK

Thesis completed in: Division of Mineralogy and Petrology
Department of Geology, Faculty of Science, University of Zagreb
Horvatovac 95, 10 000 Zagreb

Abstract: The aim of this Master's thesis was to determine the distribution of clay minerals in soil horizons and marls at four different localities: 1 – Markuševac, 2 – Furdini, 3 – Kašina, 4 – Bačun, all set on the southeast part of Mt. Medvednica. The calcimetry measurements were carried out in order to determine the amount of carbonates in samples. Furthermore, substitutional and actual acidity was determined. The carbonates, organic matter and Fe-Al-Mn oxides/oxyhydroxide were removed from samples prior to the clay mineral analysis. X-ray diffraction analysis was performed on unoriented (before removing carbonates, organic matter and Fe-Al-Mn oxides/oxyhydroxides) and oriented (after removing the mentioned phases) samples. XRD analysis of the unoriented samples showed the presence of quartz, illite, chlorite, calcite and dolomite. Clay minerals were identified based on their characteristic basal reflections. The present clay minerals were identified as illite, chlorite and mixed layer clay (illite/smectite). Cation exchange capacity (CEC) was determined using copper ethylenediamine complex, and it was measured before and after the removal of carbonates, organic matter and Fe-Al-Mn oxide/hydroxide. The results of CEC measuring show that in the uppermost horizons at all four localities the CEC values are decreasing after the removal of the mentioned components.

Keywords: clay minerals, soil, marl, Medvednica, calcimetry, acidity, carbonates, organic matter, Fe-Al-Mn oxides/oxyhydroxides, X-ray diffraction, CEC

Thesis content: pages I-VI, 64, figures 39, tables 20, references 36

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Central Geological Library, Horvatovac 102a, Zagreb

Supervisor: PhD. Nenad Tomašić, professor

Reviewers: PhD. Nenad Tomašić, professor

PhD. Marijan Kovačić, associate professor

PhD. Đurđica Pezelj, assistant professor

Thesis accepted: January 13, 2017

1. UVOD

Minerali glina su prirodne, sitnozrnate koloidne čestice manje od 0,002 mm građene uglavnom od silicija, kisika, aluminijske, magnezij, željeza i hidroksidne skupine. Zbog malog volumena čestica imaju veliku reakcijsku površinu što uz kapacitet ionske zamjene, bubrenje i adsorpcijska svojstva povećava komercijalnu vrijednost glina.

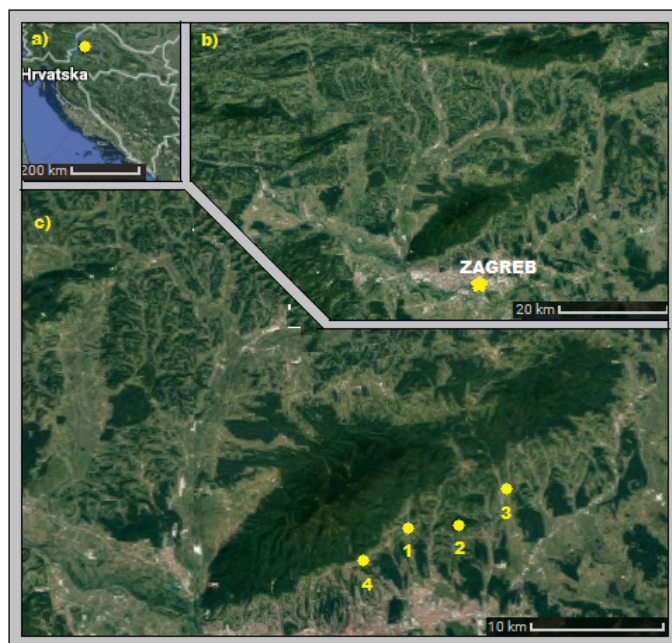
Upotreba glina i minerala glina seže u davna vremena. Glina je najstariji poznati građevinski materijal, a prva veća upotreba glina započinje lončarskom industrijom. Danas je glina i dalje zastupljena u građevinskoj, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji, a sve veću primjenu ima u zaštiti okoliša. Razvojem analitičkih tehnika u prvoj polovici prošlog stoljeća, proučavanje glina i minerala glina postaje zastupljenije u geologiji. Zbog svoje kompleksne građe i specifičnih svojstava gline do današnjih dana plijene pažnju geologa diljem svijeta.

Ovaj rad će se fokusirati na proučavanje raspodjele minerala glina kroz horizonte tla (A,B,C) na četiri odabrane točke uzorkovanja na jugoistočnim padinama Medvednice. Prikupljeni uzorci, osim glina, sadrže organsku tvar kao i niz drugih minerala koji su odvojeni različitim laboratorijskim postupcima kako bi se dobila čista glinovita frakcija. Metodom rendgenske difrakcije prvo je snimljen cjeloviti ('bulk') mineralni sastav uzorka, a zatim su u nekoliko koraka snimljeni uzorci čiste glinovite frakcije koji su bili podvrgnuti tretmanima bubrenja i žarenja.

Određen je i aciditet u uzorcima, udio karbonata kao i adsorpcijska svojstva svakog uzorka. Cilj ovog rada je utvrditi cjelokupni mineralni sastav kao i minerale glina u čistim glinovitim frakcijama uzoraka. Isto tako, cilj je utvrditi vertikalnu (unutar jedne lokacije) i horizontalnu (između horizonata lokaliteta uzorkovanja) povezanost mineralnog sastava i ostalih mjerenih svojstava.

1.1. GEOGRAFSKI POLOŽAJ I GEOLOŠKA GRAĐA PODRUČJA ISTRAŽIVANJA

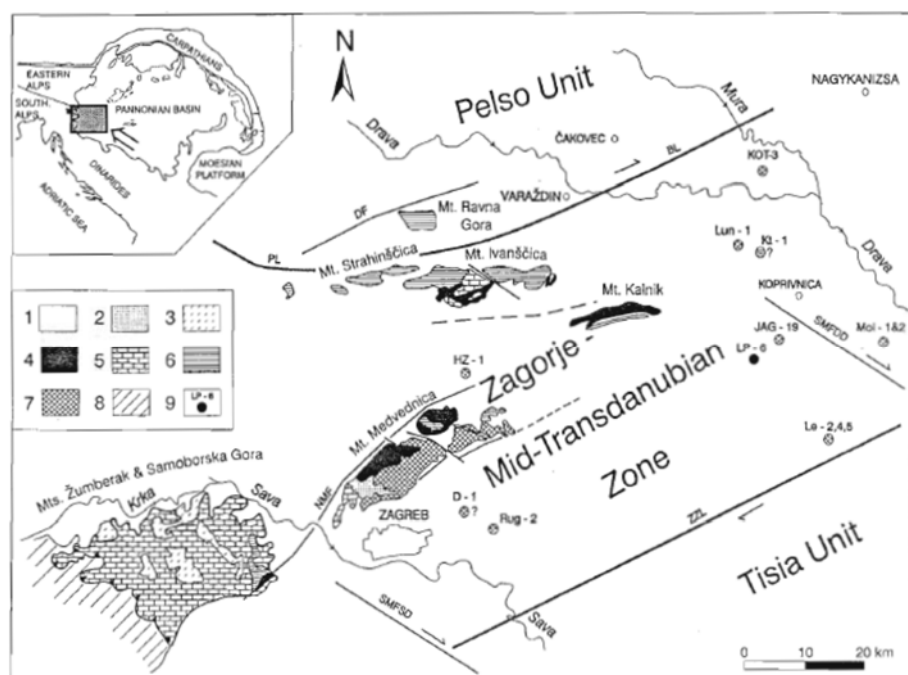
Istraživano područje smješteno je na jugoistočnim padinama Medvednice. Planina Medvednica smještena je sjeverno od grada Zagreba. Okružena je rijekom Lonjom, Krapinom i Savom te se proteže u dužini oko 40 km, od Podsuseda na jugozapadu do Donjeg i Gornjeg Orešja na sjeveroistoku (Slika 1).



Slika 1. a) Položaj planine Medvednica u sjevernom dijelu Republike Hrvatske, b) Planina Medvednica smještena sjeverno od Zagreba, c) 4 točke uzorkovanja na Medvednici točka 1:, točka 2, točka 3, točka 4.
URL 1.

Medvednica je vrlo složene geološke građe. Nalazi se na području jugozapadnog dijela Panonskog bazena koji je omeđen Alpama na zapadu, Karpatima na sjeveru i istoku te Dinaridima na jugu i jugozapadu. Razdijeljen je Zagreb-Zemlen rasjednim sustavom na dvije geotektonske megajedinice: Tisiju na istoku (koja uglavnom ima elemente Karpata, a u svojim južnim dijelovima i Dinarida) te Pelso na zapadu koja ima istočnoalpski karakter. Između te dvije megajedinice provlači se Srednjotransdanubijska zona, ograničena Periadriatsko-balatonskom rasjednom zonom na sjeverozapadu i Zagreb-Zemlen rasjednim sustavom na jugoistoku (Slika 2), a sadrži alpske i dinaridske tektonostratigrafske jedinice te predstavlja prijelaznu zonu između Alpa i Dinarida. Kako se svojim jugozapadnim dijelom prostire na području Hrvatskog zagorja, naziva se i Zagorsko – srednjotransdanubijska zona i

nastavlja se u smjeru sjeveroistoka u zapadnu Mađarsku (Pamić & Tomljenović 1998; Pamić 1999).



Slika 2. Geološka skica hrvatskog dijela Zagorsko-srednjotransdanubijske zone; legenda: ZZL Zagreb-Zemplen rasjed, PL Periadriatska i BL Balatonska rasjedna linija, 1 neogen i kvartar, 2 gornjokredno-paleocenski fliš, 3 otiriv-cenomanski pelagički vapnenci i turbiditi, 4 ofiolitni melanž, 5 gornjotrijaski karbonati, 6 gornjopaleozojski i trijaski karbonati i klastiti s proslojcima vulkanita i piroklastita, 7 paleozojsko-trijaski metamorfni kompleks, 8 Vanjski Dinaridi, 9 stijene podloge probijene dubokim bušotinama. Na slici je posebno istaknuta planina Medvednica koja se nalazi na području Zagorsko-srednjotransdanubijske zone (preuzeto iz: Pamić & Tomljenović, 1998).

Prema Šikiću (1995) Medvednica se sastoji od nekoliko različitih kompleksa stijena:

Niskometamorfni kompleks izgrađuju različite vrste stijena koje su s obzirom na primarno sedimentno podrijetlo određene kao ortometamorfne i parametamorfne stijene. Ortometamorfne stijene ovog kompleksa čine raznovrsni tipovi zelenih škriljavaca. Parametamorfnu grupu stijena čine slejtovi, filliti, mramori i kvarciti kao i zeleni škriljavci nastali iz piroklastičnih protolita. Osim navedenih niskometamorfnih stijena, na krajnjem sjeveroistoku utvrđen je i izdanak plavih škriljavaca.

Kompleks ofiolitnog melanža (ili Repno kompleks) kojeg izgrađuju različite vrste magmatskih i sedimentnih stijena, karakteristično u formi većih i manjih blokova koji su u pravilu kaotično izmiješani i uklopljeni u matriksu kojeg čine crni šejlovi. Ofiolitnu sekvenciju, u ofiolitnom melanžu Medvednice čine bazalti MORB-tipa, najčešće izmijenjeni u spillite, koji se pojavljuju u formi masivnih tijela i jastučastih lava, sporadično prekriveni ili

proslojeni s radiolaritima, šejlovima i piroklastitima srednjo-gornjo trijaske starosti. Uz dominantne bazične efuzivne stijene u ofiolitnom melanžu pronađeni su i veliki blokovi gabra i dijabaza te u manjoj mjeri i ultrabazičnih stijena, odnosno peridotita koji su izmijenjeni u serpentinite.

Gornjokredno-paleocenske naslage Medvednice, čiji se najpotpuniji slijed nalazi duž šumskog puta na zapadnoj strani potoka Mikulić, u izvorišnom dijelu potoka započinje masivnim, crvenim, konglomeratima s proslojcima pješčenjaka i crvenih silita santondjokampanske starosti. Detritus ovih sedimenata čine litični areniti, rožnjaci, magmatske stijene, metapsamiti, slejtovi i filliti. Na konglomeratima kontinuirano se nastavljaju debelo uslojeni pješčenjaci s izraženom kosom i paralelnom laminacijom. Unutar ovih pješčenjaka zapažene su i pojave grebenskog vapnenca izgrađenog od koralja i rudista, na kojem slijede biokalkruditi i pješčenjaci s inoceramusima. Naviše postupno prelaze u šejlove sa sporadičnim lećama pješčenjaka na koje se kontinuirano nastavljaju sivi, uslojeni biomikriti s globotruncanama gornjokampanske starosti. Nakon mikrita dolaze turbiditne sekvencije sastavljene od kalkarenita, kalksilita, siltoznih lapora i mikrita koji se talože na bazenskoj padini i na dnu bazena. Litofacijsne značajke paleocenskih naslaga su djelomično poznate zato što su izdanci sporadični, ali oni dokazano sadrže silitne i pjeskovite lapore u izmjeni s pješčenjacima i konglomeratima.

Trijaske naslage JZ Medvednice izgrađuju karbonatne (T₂ i T₃) i klastične stijene (T₁). Donjotrijaske naslage čine terigeni i plitkomorski, ljubičastocrveni do zelenkastosivi, tinjčasti pješčenjaci i siliti, u izmjeni s ooidnim vapnencima (tzv. sajske naslage) koji kontinuirano prelaze u sive, pločaste vapnence i dolomite (tzv. kampilske naslage). Srednjotrijaske naslage čine gromadasti vapnenci, dolomitizirani vapnenci i dolomiti pretpostavljene anizičke starosti. Najzastupljeniji srednjotrijaski litofacijs čine masivni do dobro uslojeni dolomiti koje u jugozapadnom dijelu Medvednice izgrađuju padine oko vrha Zakičnica (ili Kameni svati, 584 m). Gornji trijas (norik i ret) pretežito čine stromatolitni dolomiti s taložnim ciklusom od tri glavna člana koji se ritmički ponavljaju, a to su: Član A subtajdalni mikrokristalni dolomit, odnosno dolomikrit; Član B intertajdalni LLH stromatolitni dolomit i Član C fenestralni dolomit s jasnom laminacijom i sporadično desikacijskim pukotinama i geopetalnim strukturama što sve skupa upućuje na trend oplicavanja.

Neogenske plio-kvartarne naslage su najmlađi strukturni kompleks stijena i čine navlaku. Neogenske naslage sadrže brojne i raznovrsne fosile slatkovodne naslage (otnang-karpat) sadrže ugljen u dolini potoka Bistrice. Takve transgresivne naslage, konglomerati, šljunci, krupnozrnati pijesci i pješčenjaci, siltni i pjeskoviti lapori te laporovite gline, leže diskordantno na paleozojskim stijenama podloge. Sadrže endemsku faunu mekušaca, ljušturice ostrakoda, skeleta i ljuštice riba. Sedimenti karpata su zelenkasto-smeđosivi pjeskovito-siltni i glinoviti lapori koji se proslojavaju s tufovima te pijesci s lećama šljunaka i konglomerata. Badenske su naslage rasprostranjene duž padina cijele Medvednice i pretežno su građene od vapnenačkih stijena kao što su konglomeratični pješčenjaci, bioklastični vapnenci (litavci), laporoviti vapnenci i lapori. U sarmatu osobit je facijes žućkastih tankopločastih do laminiranih lapora uz ostatke riba i školjkaša. Osim toga u sarmatu se pojavljuju klastiti do konglomeratni pješčenjaci, pjeskoviti, siltni i glinoviti lapori, laporoviti vapnenci i ugljevit gline. Sedimenti gornjeg miocena okružuju starije miocenske sedimente i stijene iz podloge neogena. Razvijeni su u facijesima Croatica, Banatica, Abichi i Rhomboidea naslaga. Prema tradicionalnoj podjeli gornjeg miocena u Republici Hrvatskoj Croatica i Banatica naslage pripadaju panonskom katu, a Abichi i Rhomboidea pontskom. U novijim radovima pont se ne koristi u Panonskom bazenu, nego čitavo razdoblje gornjeg miocena pripada panonu. Panonski sediment omeđuje Medvednicu od Podsuseda na JZ do Sv. Ivana Zeline na SI i čine ih lapori do vapnenci ("*Croatica naslage*") te svjetlosivi do žućkastosivi lapori ("*Banatica naslage*") u kojima može biti proslojaka ili leća terigenih klastita. Na panonske naslage direktno naliježu donjopontski sivi lapori te glinovito-pjeskoviti lapori ("*Abichi naslage*") i gline koji prelaze u slabo vezane do nevezane glinovite pijeske i siltove ("*Rhomboidea naslage*"). Pliocenske naslage se nalaze na JI Medvednice u području Dugog Sela i sastoje se od izmjene gline, silta, pijeska i sitnozrnatog šljunka. Pliokvartarne naslage značajan su tektogenetski pokazatelj pliocenskih tektonskih pokreta koji su doveli do današnjeg geomorfološkog izgleda Medvednice, a prekrivaju površinu između Orosavlja, Pile i Jablanovca kao i južnije padine Medvednice. Sastoje se od nesortiranih šljunaka, pijesaka, siltova i glina fluvijalno jezerskog podrijetla. Kvartarni deluvijalno-proluvijalni sedimenti imaju znatnu ulogu pri rješavanju najmlađeg recentnog strukturnog sklopa Medvednice i od posrednog su značenja u direktnoj građi planine. Uz njih se pojavljuju i pleistocenski močvarni prapor, kopneno beskarbonatni prapor i glinovito-siltni kopnjeni les.

1.2. LAPORI

Lapor je sedimentna stijena izgrađena od glina i karbonata pri čemu je udio karbonatne komponente 20 – 80 %. Prema Babić et al. (1991), odnos lapora i glinovite komponente je 75 % - 25 %. Glinovita komponenta lapora je terigenog podrijetla, a karbonati su uglavnom skeletne čestice morskog podrijetla ili su kemijski taloženi.

Lapori na području Medvednice nastali su u različitim morskim, bočatim i slatkovodnim okolišima ovisno o tome kako se razvijao Panonski bazen (Grizelj et al., 2016). Tijekom tercijara Panonski bazen se razvijao istovremeno s Alpinski-Karpatskim orogenim sustavom zauzimajući veliki dio Centralnog Paratetisa, velikog područja sedimentacije koje je nekoliko puta odvajano i spajano od svjetskih mora tijekom svog razvojnog ciklusa (Kovačić & Grizelj, 2006). U donjem miocenu su taloženi slatkovodni lapori, dok su u srednjem miocenu pronađeni lapori morskog podrijetla. Krajem srednjeg miocena, Panonski bazen bio je izoliran od ostatka Paratetisa, što je dovelo do formiranja brakičnih uvjeta te su u tom periodu taloženi brakični lapori (Grizelj et al., 2011). Naslage donjeg panona nazivaju se "*croatica naslage*" i "*banatica naslage*" koje su između ostalog građene i od slatkovodno do brakičnog lapora. U gornjem panonu se naslage su poznate kao "*abichi naslage*" građene uglavnom od brakičnih lapora koji su analizirani u ovom radu.

U takvim brakičnim uvjetima na omjer glinovite i karbonatne komponente uvelike utječe proizvodnja organske tvari, i to različitim biokemijskim procesima koji utječu na precipitaciju CaCO_3 .

1.3. MINERALI GLINA

1.3.1. Definicija minerala glina

Gline se definiraju na dva načina. Mineralozi ih definiraju kao uslojene silikatne minerale (filosilikate) ili druge minerale koji se ponašaju plastično, a pri žarenju i sušenju postaju krut materijal. Termin "glina" također se može odnositi na tlo ili sediment. Organizacija *International Society of Soil Science* glinama naziva mineralne čestice u tlu čija je veličina manja od 0,002 mm (2 mikrona) (Barton & Karathanasis, 2002). Sedimentolozi naziv glina koriste pri definiranju veličina čestica manjih od 0,004 mm.

U praksi, gline su općenito prirodni, sitnozrnati materijal koji se u kontaktu s određenom količinom vode ponaša plastično.

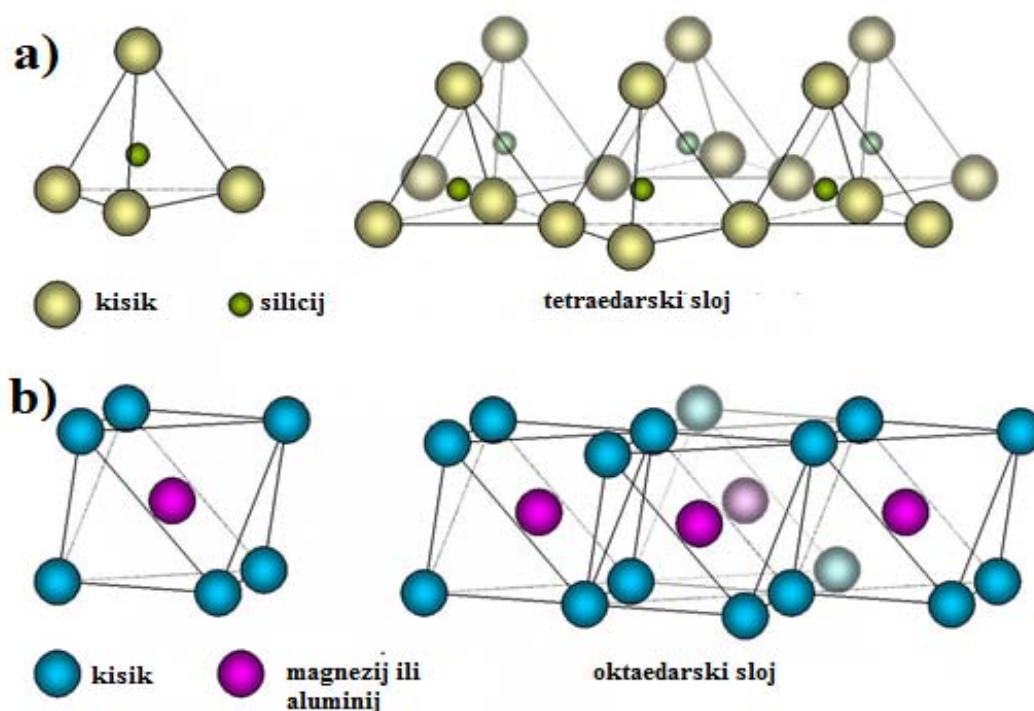
Kemijske analize glina pokazale su da su građene uglavnom od silicija, aluminija i vode s određenom količinom željeza, alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata.

1.3.2. Nastanak minerala glina

Minerali glina se odnose na skupinu hidratiziranih alumosilikata te su sličnog kemijskog sastava kao primarni minerali Zemljine kore. Prilikom procesa trošenja i erozije dolazi do transformacije pravilnog rasporeda atoma i iona u njihovoj strukturi. Primarni minerali se formiraju pri povišenim vrijednostima temperature i tlaka te su obično nastali iz magmatskih i metamorfnih stijena. Unutar Zemljine kore takvi minerali su relativno stabilni, a dolaskom na površinu postaju nestabilni te se formiraju sekundarni minerali. Na taj način nastali sekundarni minerali rezultat su alteracija primarne strukture minerala ili neoformiranja procesima precipitacije ili rekristalizacije. Oni su obično filosilikati s SiO_4^{4-} tetraedrom kao osnovnom gradbenom jedinicom (Barton & Karathanasis, 2002).

1.3.3. Struktura minerala glina

Svojstva minerala glina uvjetovana su kemijskim sastavom, a posebice strukturom. Osnovne gradbene jedinice minerala glina su paketi tetraedarskih i oktaedarskih slojeva (Slika 3) koji se međusobno povezuju preko zajedničke ravnine građene od O^{2-} atoma iz vrhova tetraedara koji zamjenjuju hidroksilne skupine iz jedne ravnine oktaedarskog sloja (formula sloja: $O_4(OH)_2$).



Slika 3 a) Prikaz SiO_4^{4-} tetraedra (lijevo) i tetraedarskog sloja (desno); b) prikaz oktaedra (lijevo) i oktaedarskog sloja (desno). URL 2.

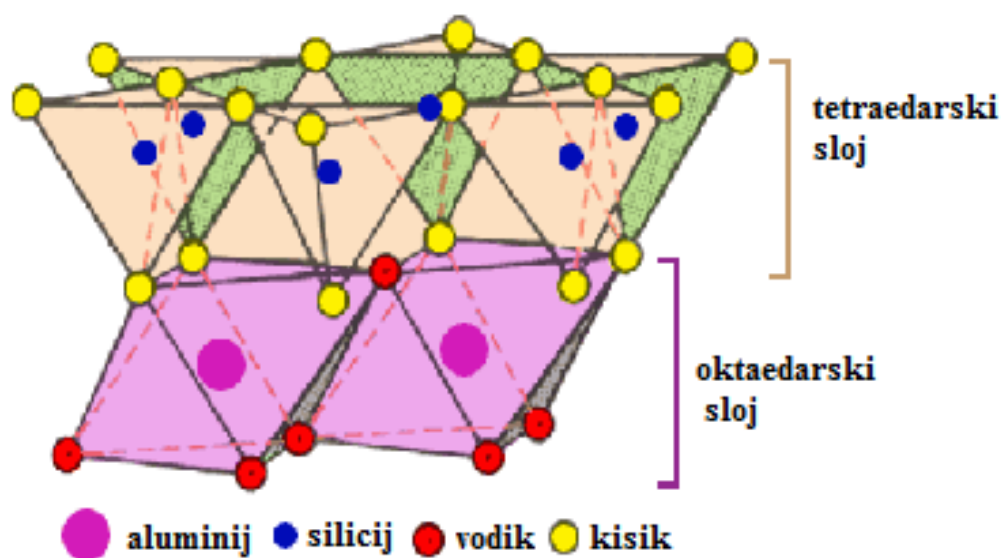
Tetraedarski sloj čine SiO_4^{4-} tetraedri od kojih svaki dijeli tri kisikova atoma sa susjednim tetraedrom, a svi zajedno su povezani u hesagonsku mrežu. Dio silicija također može biti zamijenjen aluminijem. U oktaedarskom sloju (Slika 3 b) imamo aluminij u oktaedarskoj koordinaciji s O^{2-} i OH^- ionima, na način da se aluminij (Al^{3+}) nalazi između dva kisikova ili dva hidroksidna sloja. Aluminijev ion može biti zamijenjen i Mg^{2+} , Fe i drugim ionima, ali uvijek su okruženi sa 6 atoma O^{2-} ili OH^- . Oktaedri se spajaju međusobno preko zajedničkih bridova, za razliku od tetraedara koji se spajaju preko zajedničkog vrha (Tucker, 2001).

1.3.4. Klasifikacija minerala glina

Na temelju strukture i kemijskog sastava minerali glina se dijele na dvije velike grupe: amorfne i kristalizirane gline (Grim & Grüven, 1978). Grupa kristaliziranih glina, ovisno o tome kako su paketi povezani, dijeli se na četiri skupine:

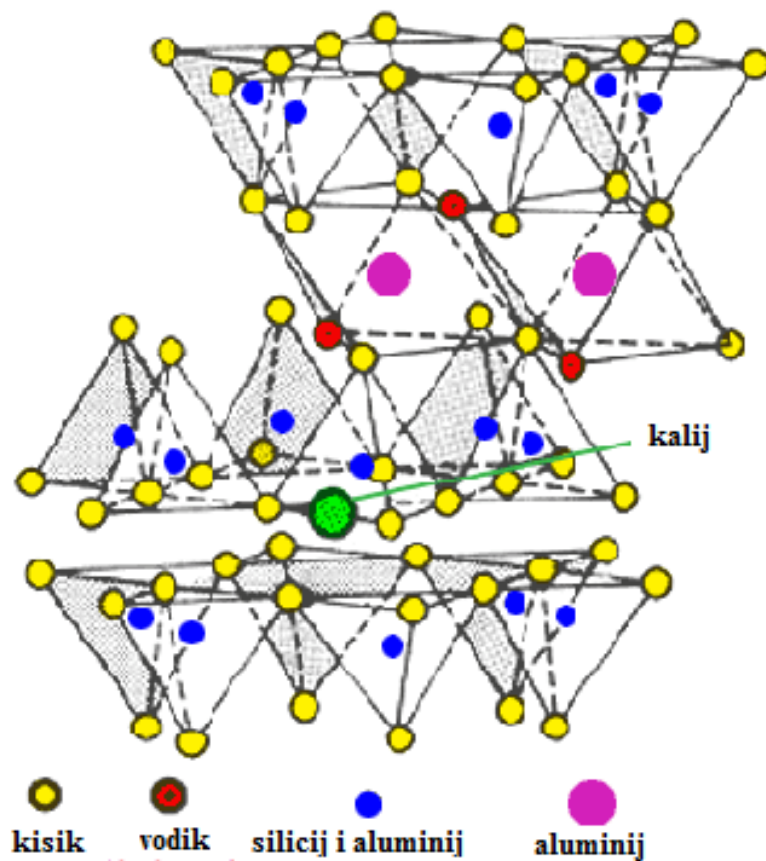
- Grupa kaolin-serpentina
- Grupa tinjaca
- Grupa smektita
- Grupa klorita.

Grupa kaolin-serpentina građena je od dvoslojnih paketa bez električnog naboja pa ne dolazi do zamjena. Paketi su međusobno povezani slabim vodikovim vezama, zbog čega minerali iz ove grupe imaju savršenu kalavost. Period ponavljanja ove grupe je 7 Å. Dioktaedarski su skupina kaolina, a trioktaedarski su skupina serpentina. Trioktaedarski minerali ove skupine su puno rjeđi u glinovitoj frakciji. Najvažniji mineral ove skupine je kaolinit (Slika 4).



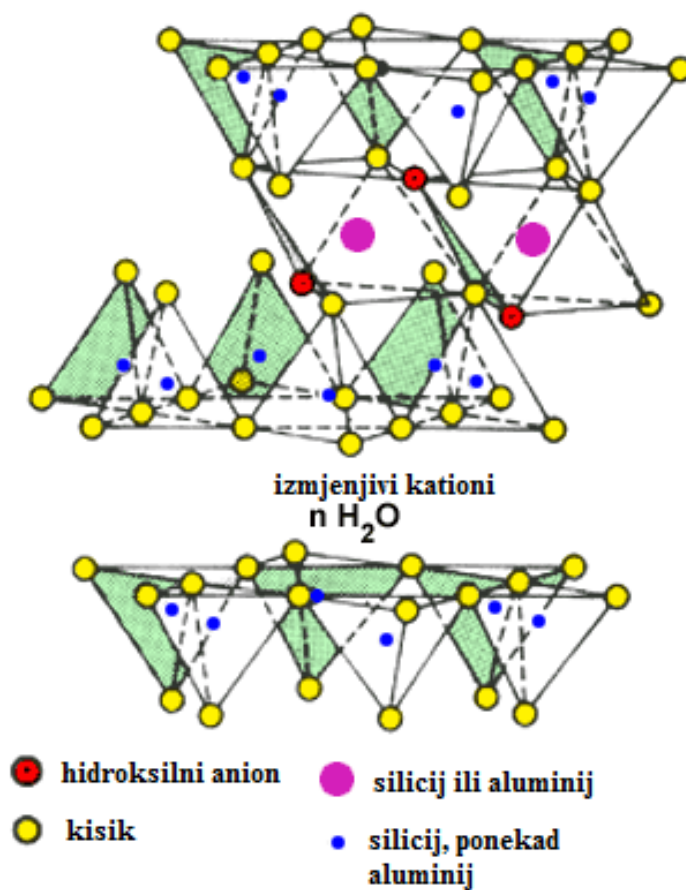
Slika 4. Struktura kaolinita. URL 2.

Grupa tinjaca ima troslojnu strukturu. Većina minerala ove grupe su krupnozrnatiji pa ih ne nalazimo u glinama, nego nalazimo illit (Slika 5) koji se razlikuje od ostalih tinjaca. Naime, illit u strukturi ima manje kalija što dovodi i do manjeg naboja. Međuslojni kation kod tinjaca je K^+ , dok se kod illita uz K^+ javljaju i Na^+ i Ca^{2+} . Period ponavljanja 10 Å.



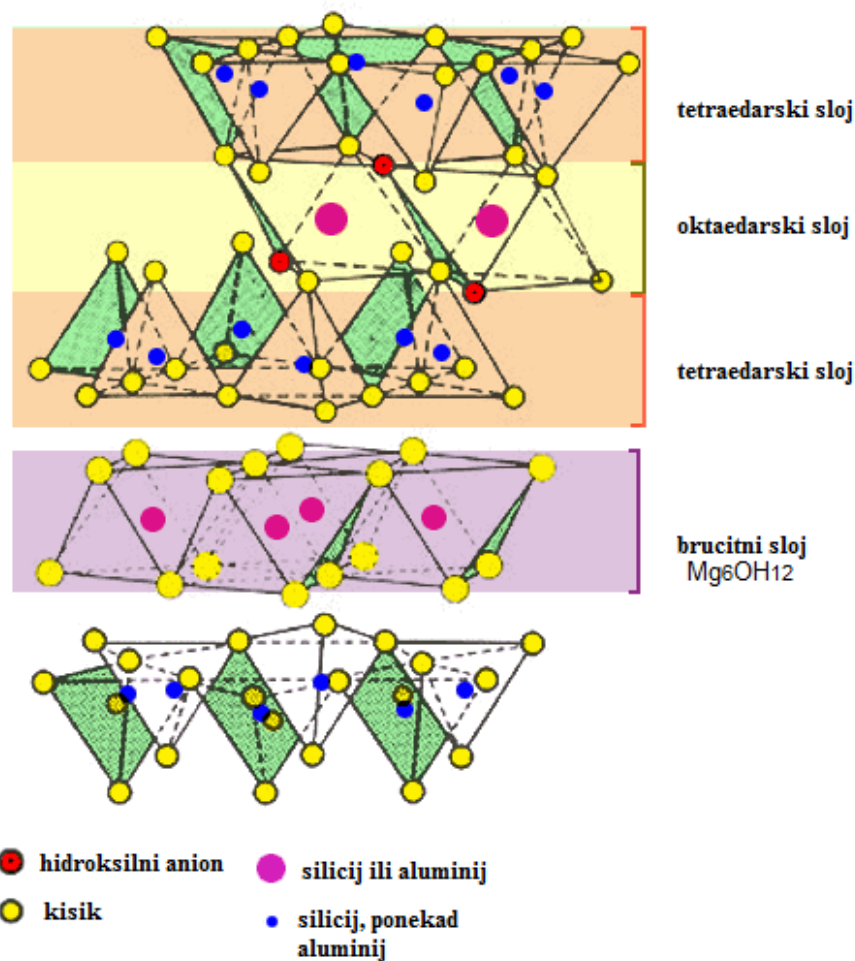
Slika 5. Struktura illita. URL 3.

Grupa smektita ima troslojnu strukturu. Tipični period ponavljanja iznosi 14\AA , ali on se može mijenjati zbog sposobnosti smektita da adsorbiraju molekule vode. Molekule vode se nalaze između paketa s međuslojnim kationima Na, Ca i Mg. Zbog svojstva adsorpcije vode, smektiti se nazivaju „bubreće gline“. Najvažniji predstavnik ove skupine je montmorillonit (Slika 6).



Slika 6. Struktura montmorillonita. URL 3.

Grupa klorita poput smektita i illita ima troslojnu strukturu, a period ponavljanja je 14 Å. U prostoru između TOT paketa kod klorita (Slika 7) nalazi se kontinuirani niz kationa u pozitivno nabijenom oktaedarskom sloju.



Slika 7. Struktura klorita. URL 3.

Ostale grupe minerala glina su grupa vermikulita, talk-pirofillita i minerali sepiolit i paligorskit. Osim prethodno opisanih, česti su i miješanoslojni minerali glina. Oni se sastoje od međusobno umetnutih slojeva čestih glina, osobito illit-montmorillonita i klorit-montmorillonita (Tucker, 2001). Tijekom trošenja i dijageneze porne vode mogu izlužiti međuslojne katione iz minerala glina. Takve nestehiometrijske gline nazivaju se degradiranim pa su mnogi illiti i smektiti recentnih sedimenata degradirani (Tucker, 2001). Odredba minerala glina provodi se najčešće rendgenskom difrakcijskom analizom frakcije manje od 2 μm .

1.4. KRATKI PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

Prvi prikaz građe Medvednice daje F. Foetterle (1861-1862), a prva geološka istraživanja započinju hrvatski i austrougarski geolozi sredinom 19. stoljeća u sklopu izrade geoloških karata Austro-Ugarske monarhije. Krajem 19. i početkom 20. st. Gorjanović-Kramberger (1882) istražuje Medvednicu s naglaskom na geološko-paleontološku problematiku, a mineraloško-petrografska istraživanja provodi Vukotinović (1870). Kišpatić (1918) prvi petrografski obrađuje eruptivne i kristaline stijene, zelene škriljavce, dijabaze, metafire, gabre, amfibolite i fillite.

Sredinom prošlog stoljeća započelo je intenzivno istraživanje Medvednice. Kochansky – Devidé (1944) daje detaljni pregled faune Medvednice, a Nedela-Devidé (1954) opisuje gornjokredne naslage Medvednice. Marić (1958) prvi opisuje metamorfne stijene Medvednice s posebnim naglaskom na zelene škriljavce, a Crnković (1960, 1963) istražuje bazične i ultrabazične stijene.

Opsežna geološka istraživanja Medvednice započinju u sklopu izrade Osnovne geološke karte mjerila 1:100 000 (Borović et al. 1975, Šimunić et al., 1981), a u pratećim tumačima (Borović et al., 1977; Šimunić et al., 1982) opisane su pojedine vrste stijena.

Istraživanje lapora Medvednice aktualno je od kraja 19. st. Prvo istraživanje lapora Medvednice započinje Vukotinović (1873) koji daje kratki pregled fosilne faune i flore lapora Susedgrada.

Balen et al. (1975) petrografski i mineraloški opisuju lapore Medvednice.

Modernija istraživanja Medvedničkih lapora (Kovačić & Grizelj 2006) pokazuju da su taloženi u miocenu, za vrijeme slabe tektonske aktivnosti te su uglavnom lakustričnog porijekla. Najnovija istraživanja provode Grizelj et al., (2016) pri čemu zaključuju da su lapori Medvednice, osim lakustričnog porijekla, nastali i u brakičnim i marinskim sredinama ovisno o tome kako se razvijao Panonski bazen.

Starost lapora jugoistočnih padina Medvednice opisana je pomoću pripadajućeg fosilnog sadržaja te su panonski i pontski (gornjopanonski) lapori izdvojeni kao najpogodnije izolatorske stijene (Velić & Vlahović, 2009).

2. MATERIJALI I METODE

2.1. UZORKOVANJE

Uzorci su prikupljeni na četiri različita lokaliteta na jugoistočnim obroncima Medvednice i to: Markuševec, Furdini, Kašina, Bačun. Na svakoj točki uzeto je najmanje tri uzorka, tj. po jedan uzorak svakog horizonta. Površinsko tlo označeno je kao horizont A, dok je B horizont prijelazna zona između tla i stijene. Najdublji horizont C predstavlja samu stijenu. Na pojedinim točkama uzorkovanja moguće je razlikovati više tipova podhorizonta unutar glavnog horizonta. Na prvoj i drugoj točki vidljiv je prijelazni tip između B i C sloja te je nazvan BC, dok su na trećoj točki prisutni različiti tipovi unutar C horizonta te su nazvani C1 i C2 (Slika 8,9, 10, 11).



Slika 8. Izdanak na lokalitetu Markuševec; horizont A prekriven vegetacijom čini vršnih 25 cm , horizont BC debljine 40 cm nalazi se ispod horizonta A, a dalje u dubinu nastavlja se horizont C s otkrivenom debljinom od 15 cm.

Izdanak je pokriven vegetacijom te je vrlo slabo vidljiv. Nalazi se uz cestu Markuševac – Markuševačka Trnava. Horizont A započinje livadom na površini te seže dubine 25 cm. Na ovom izdanku nije jasno vidljiv horizont B sa svojim jasnim karakteristikama pa je horizont označen kao horizont BC. Horizont C je maslinasto sive boje te je vrlo jasno vidljiv



Slika 9. Izdanak na lokalitetu Furdini; horizont A čini vršnih 25 cm, horizont BC 25 – 45 cm, a na njega se nastavlja horizont C s otkrivenom debljinom od 1 m.

Izdanak na lokalitetu Furdini je relativno dobro otkriven. Površinski A horizont djelomično je pokriven niskim raslinjem. Na ovom izdanku, kao i na prethodnom, horizont B nije jasno vidljiv te je označen kao BC, dok je horizont C gotovo potpuno bijele boje. Lokalitet Furdini nalazi se na području naselja Jalševac – Gornja Dubrava.



Slika 10. Izdanak na lokalitetu Kašina. Prvih 25 cm zauzima horizont A, a slijedi ga horizont B debljine 50 cm. Podhorizont C1 seže do dubine 1.5 m, a podhorizont C2 se nastavlja s vidljivom debljinom od 180 m.

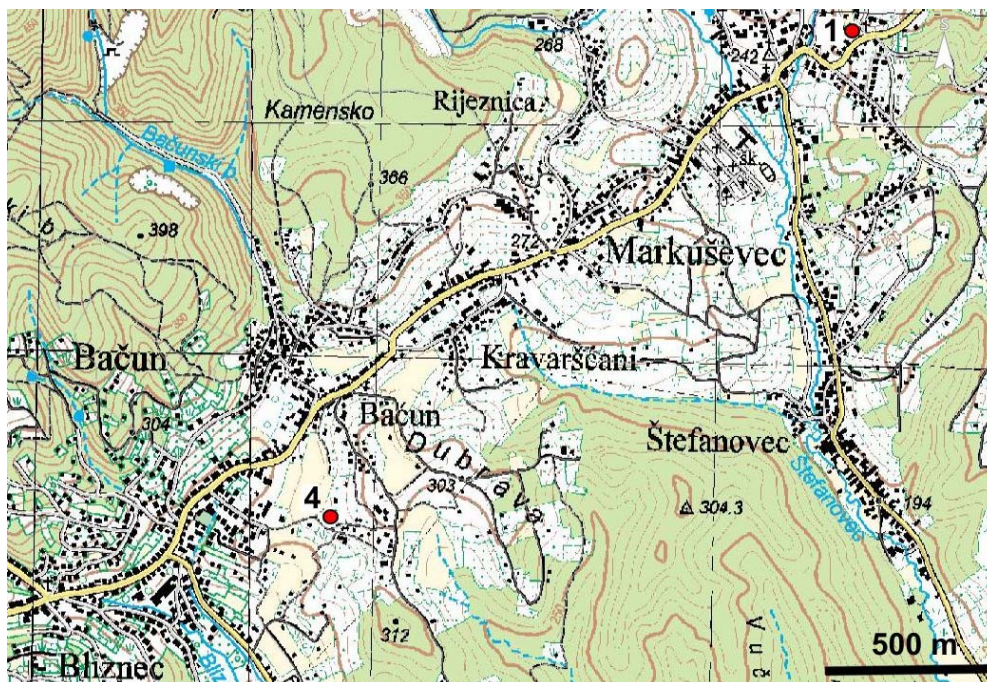
Izdanak na lokalitetu Kašina je dobro otkriven. Vegetacija u vrlo maloj mjeri pokriva horizonte A i B. Na ovom lokalitetu razlikuju se dva podhorizonta: podhorizont C1 i C2. Podhorizont C1 je bijele boje dok je horizont C2 smečkasto žute boje. Lokalitet se nalazi na brežuljku zapadno od centra Kašine.



Slika 11. Izdanak na lokalitetu Bačun. Horizont A je debljine 25 cm, horizont B 40 cm, horizont C je slabo otkriven.

Izdanak na lokalitetu Bačun je slabo otkriven. Vegetacija u velikoj mjeri pokriva horizonte A i B. Horizont C je bijele boje te se lokalitet nalazi nedaleko od ceste koja vodi prema Markuševcu iz smjera Gračana.

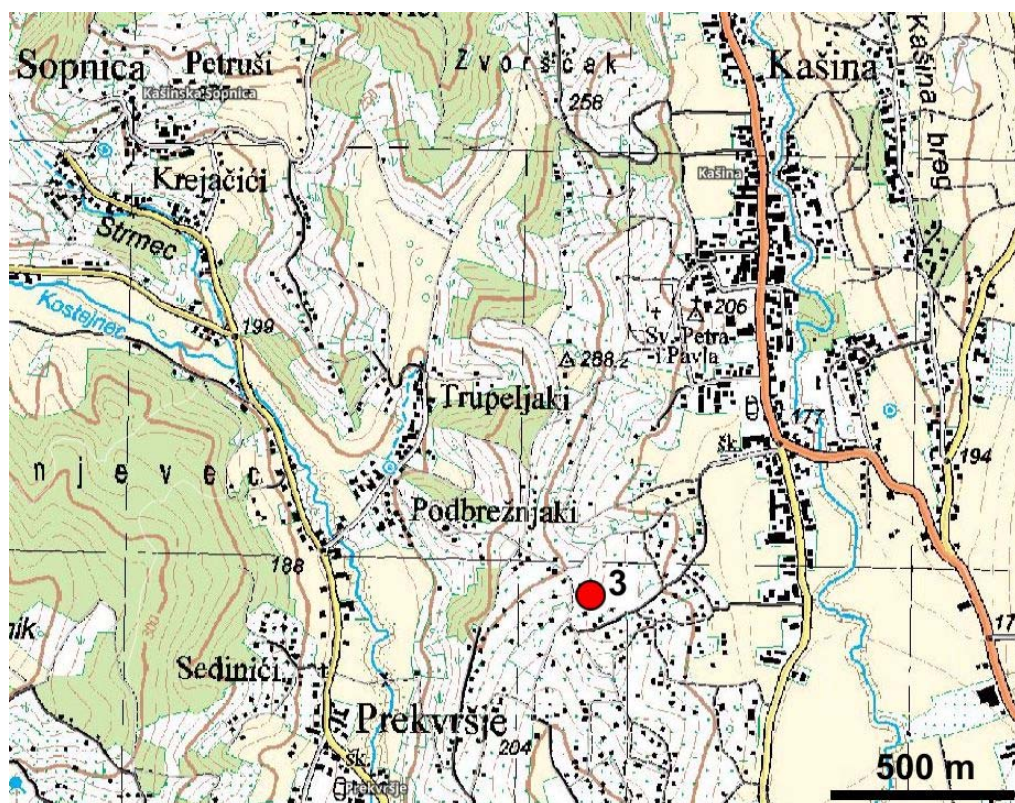
Točni položaji izdanaka prikazani su na topografskim kartama (Slika 12,13,14) i na geološkim kartama (Slika 15).



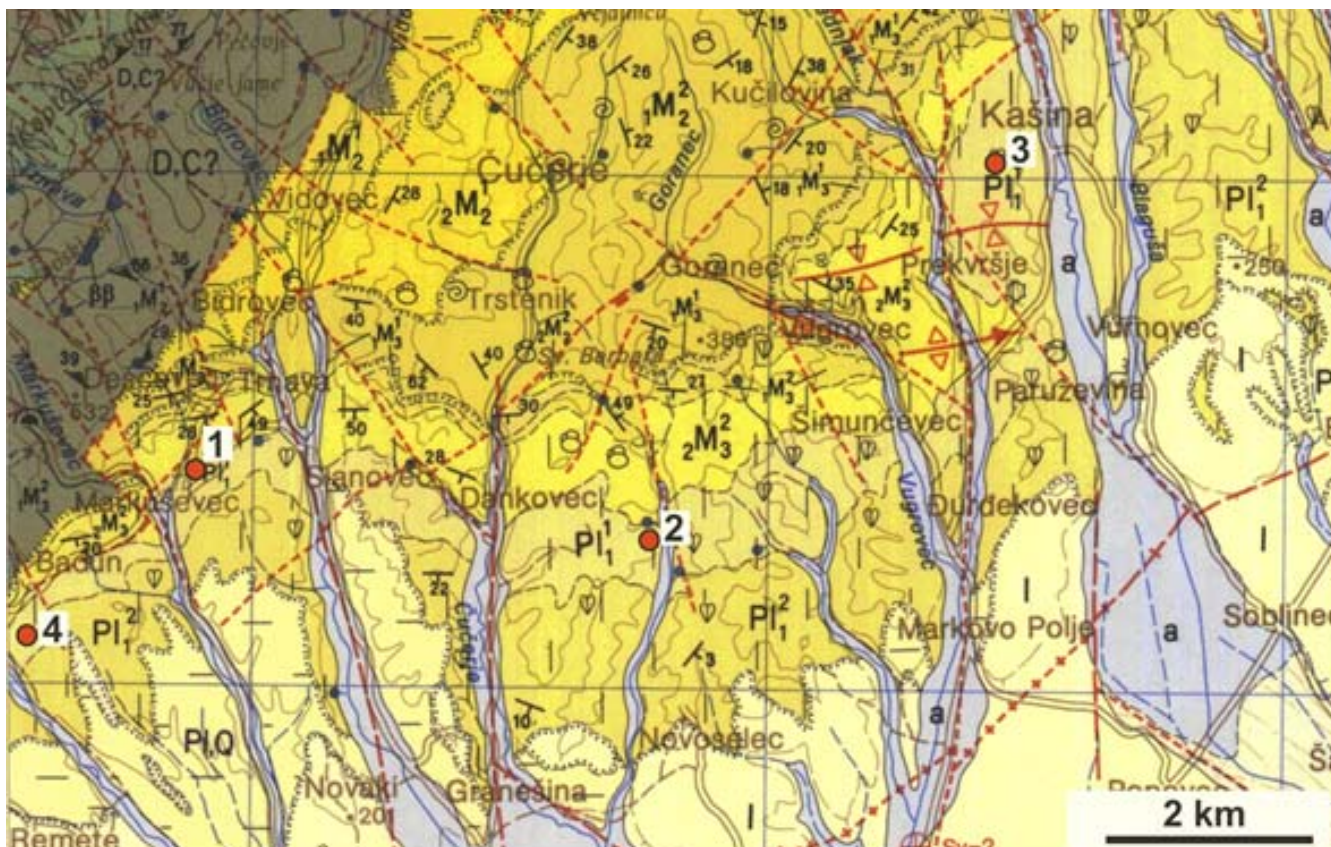
Slika 12. Položaj točaka uzorkovanja: Markuševac (Točka 1) i Bačun (Točka 4).



Slika 13. Položaj lokaliteta Furdini (točka 2).

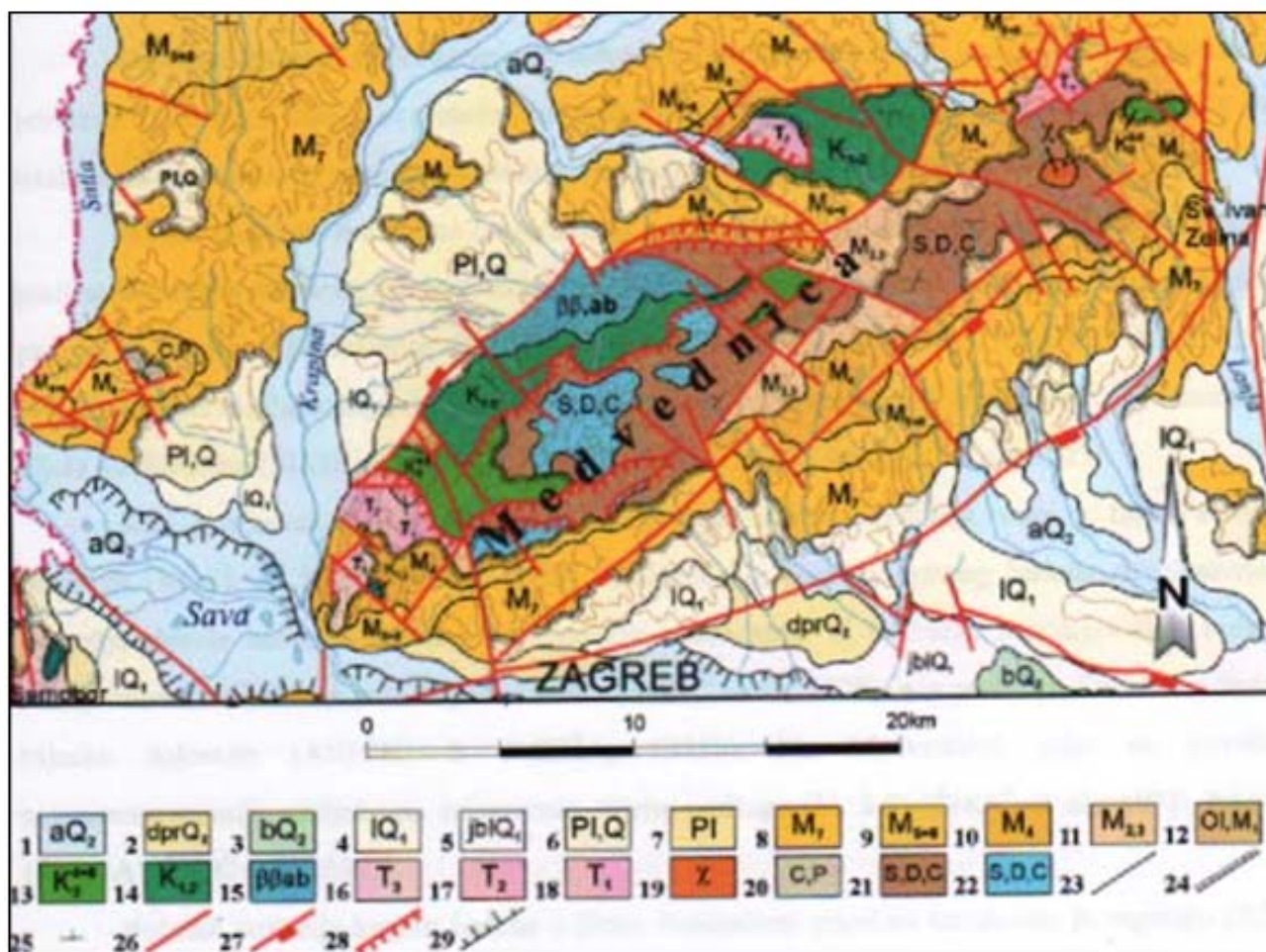


Slika 14. Položaj lokaliteta Kašina (Točka 3).



	Akvij recentnih tokova: šljunci, pijesci, sitovi, gline		Pješčenjaci, lapori, kretni lapori (donji sarmat)		Os uspravne ili kosu sinklinale i antiklinale
	Šljunci, pijesci, gline (levant-donji pleistocen)		Breče, konglomerati, pješčenjaci, lapori, vapnenci (gornji borton)		Razjed bez oznake karaktera: pokriven i pretpostavljen
	Pijesci, lapori, gline (gornji pont)		Konglomerati, pješčenjaci, vapnenci, lapori, tufovi (donji torton)		Os kaja tone
	Lapori, gline, pijesci (donji pont)		Konglomerati, pješčenjaci, lapori, gline, tufovi, tuffiti (gornji helvet)		Makrofauna: marinska, brakična i slatkovodna
	Lapori i pješčenjaci (gornji panon)		Konglomerati, šljunci, pijesci, pješčenjaci, pločasti vapnenci i lignit (donji helvet)		
	Vapnenački lapori, pješčenjaci (donji panon)		Albit-kvart-c-klorit-sericit-kalcitni škriljavci, kvarciti, mramori i dr.		

Slika 15 a). Isječak iz osnovne geološke karte, List Ivanić Grad 1:100 000 s pripadajućom legendom i na karti označenim točkama uzorkovanja (1. Markuševac, 2. Furdini, 3. Kašina, 4. Bačun – M_7^1 (PI_1^1)) (stratigrafska oznaka prema Šikić, 1995; oznaka u zagradi prema Basch, 1981).



Slika 15 b) Isječak iz: Geološka karta Republike Hrvatske, 1:300 000 s pripadajućom legendom (aQ₂ – jezerske holocenske naslage; dprQ₂ – deluvijalno – proluvijalne holocenske naslage; bQ₂ – barske holocenske naslage; IQ₁ – kopneni pleistocen; jbIQ₁ – barski pleistocenski les; PI,Q – pliokvartar; PI – pliocen; M₇ – pont; M₃₋₅ – otnang – baden; Ol, M- oligocen, miocen; K₂ – gornja kreda; T₃ – gornji trijas; T₂ – srednji trijas; T₁ – donji trijas; C,P – karbon, perm; S,D,C – silur, devon, karbon).

2.2. ODREĐIVANJE ACIDITETA I UDJELA KARBONATA

Informacije o kiselosti uzoraka direktno se dobiju utvrđivanjem pH vrijednosti o kojoj ovisi kapacitet kationske izmjene (CEC). Porastom pH raste i broj negativnih iona.

Za potrebe ovog istraživanja bilo je potrebno odrediti dvije vrste kiselosti: aktualnu (u vodi) te supstitucijsku (u CaCl_2). Aktualna kiselost posljedica je slobodnih vodikovih iona u vodenoj fazi tla. Supstitucijsku kiselost također čine H^+ ioni, ali i ioni slabih lužina koji se supstituiraju Ca^{2+} ionom iz otopine CaCl_2 .

U dvije kivete odvagano je 10 g zrakosuhog uzorka prethodno prosijanog kroz sito veličine 2 mm. U jednu kivetu dodano je 25 ml destilirane vode dok je u drugu dodano 25 ml 0.01 M CaCl_2 . Sadržaj u kivetama je prvo ručno promiješan te se kivete naknadno miješaju na tresilici Tehtnica VIBROMIX40 sat vremena pri 300 rpm (rounds per minute = okretaji u minuti). Da bi se dobila vodena suspenzija odvojena od taloga uzorci su centrifugirani pri 3000 rpm.

Vrijednosti pH izmjerene su uranjanjem staklene elektrode pH-metra u suspenziju. Svako mjerenje je trajalo do dvije minute sve dok se pH vrijednosti prikazane na ekranu pH-metra nisu stabilizirale.

Za što preciznije vrijednosti mjerenja pH-metar je prethodno kalibriran odgovarajućim puferskim otopinama (pH 4 i 7).

Udio karbonata u uzorcima određen je volumetrijskim mjerenjem CO_2 koji se iz karbonata oslobađa djelovanjem kloridne kiseline. Postupak kvantitativnog određivanja karbonata u uzorku izvodi se pomoću Schieblerovog kalcimetra, dok se sam postupak naziva kalcimetrija.

Za potrebe ove analize umjesto kloridne kiseline koristila se razrijeđena (1:1) octena kiselina. Odvagano je približno dva puta po 200 mg uzorka te su odvage odvojeno stavljene u dvije laboratorijske čaše. Na kraju se uzima uprosječna vrijednost dva mjerenja kako bi se dobio što precizniji rezultat. Udio karbonata izračunat je pomoću sljedećeg izraza:

$$\% \text{CaCO}_3 = (\text{ml CO}_2 \times F \times 2.274 \times 100) / m$$

Gdje je: F= masa 1 ml CO_2 pri temperaturi i tlaku provođenja analize
(HRN ISO 10693:2004)

m= masa uzorka tla.

Dobivene vrijednosti su se, osim za određivanje udjela karbonata u uzorku, iskoristile u određivanju potrebne količine uzorka za izdvajanje glinovite frakcije.

2.3. IZDVAJANJE GLINOVITE FRAKCIJE

Za potrebe ovog rada bilo je potrebno čim čišću glinovitu frakciju sa što manje drugih mineralnih primjesa. To se postiglo uklanjanjem karbonata, organske tvari, Fe-Al-Mn oksida i hidroksida iz uzoraka.

Odvagane mase uzorka (pretpostavljena odvaga na temelju vrijednosti udjela karbonata) stavljene su u čašu od 600 ml. Prvo se uklonila karbonatna faza 5 % octenom kiselinom. Budući da je reakcija pri kojoj se oslobađaju karbonati burna, kiselina se mora pažljivo dodavati. Svaki uzorak je povremeno dobro promiješan staklenim štapićem sve dok se karbonati nisu u potpunosti otopili.

Izdvajanje organske tvari izvršeno je pomoću 15 % vodikovog peroksida koji se oprezno ulijevao u uzorke iz kojih je prethodno izdvojena karbonatna komponenta. Povremeno je pomiješan staklenim štapićem kako bi se što prije uklonila sva organska materija iz uzorka.

Nakon izdvojenih karbonata i organske tvari iz uzorku je bilo potrebno ukloniti Fe-Al-Mn okside/oksihidrokside Tammovim reagensom. Tammov reagens se priprema tako što se otopi 16,15 g amonij oksalata $(\text{NH}_4)\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i 10,90 g oksalatne kiseline $\text{COOH-COOH} \times 2\text{H}_2\text{O}$. Amonij oksalat i oksalatna kiselina se zasebno otapaju u odvojenim čašama te se nadolijevaju u odmjernu tikvicu volumena 1000 ml. Do oznake je dodana destilirana voda. Sve sastojke u tikvici je potrebno snažno izmiješati kako bi se dobila homogena otopina. Potom se određuje pH otopine koji mora iznositi 3. Ukoliko je pH manji od 3 dodaje se koncentrirani amonijak, a ukoliko je pH veći od 3 dodaje se 0.2 M oksalatne kiseline.

U šest plastičnih kiveta stavljeno je 0,5 g sušenog uzorka iz kojeg su prethodno izdvojeni karbonati i organska tvar. U kivete je dodano 50 ml Tammovog reagensa te se sve skupa treslo na treselici 4 sata pri 250 rpm uz simuliranje tame koja je ključna za uspješnu reakciju Tammovog reagensa s uzorkom. Nakon što je proces trešnje završen potrebno je uzorke centrifugirati 10 min pri 3500 rpm. Supertanatna otopina se dekantira, a talog se ispiru pomoću 20 ml destilirane vode na centrifugi u trajanju od 10 min pri 3500 rpm. Svako ispiranje se ponavlja tri puta, a bistra tekućina iznad taloga se dekantira. Nakon ispiranja talog se izvadi iz kiveta te se stavi na satna stakalca i ostavi se nekoliko dana na sušenje. Dio suhog uzorka se odvoji za analizu kapaciteta kationske izmjene, a drugi dio za izradu orijentiranih preparata.

2.4. ODREĐIVANJE KAPACITETA IONSKE IZMJENE

Gline mogu imati različite električne naboje ovisno o paketima koje čine različiti omjeri tetraedara i oktaedara. Pojava električnog naboja je najčešće posljedica supstitucije atoma unutar tetraedarskog ili oktaedarskog sloja kao i pojava kationa u međusloju. Da bi se naboj kompenzirao, kationi su privučeni negativnim nabojem na bazalnim površinama minerala glina te se izmjenjuju slobodni kationi (u suspenziji) s onima minerala glina. Kapacitet ionske izmjene ($CEC = cation\ exchange\ capacity$), tj. broj kationa u izmjeni, vrši se poznatim kationima. Ugrubo rečeno, mjeri se koliko neki materijal otpušta kationa kada se nalazi u otopini s nekim drugim kationima. Izražava se u mEq/100 (miliekvivalenti na 100 g). Mnogi minerali glina su poznati po velikim vrijednostima CEC-a (Tablica 1).

Tablica 1. Vrijednosti specifične površine i CEC-a za najčešće minerale glina (izvor: Young & Warkentin, 1975; Van Olphen & Fripiat, 1979).

MINERAL	svojstvo bubrenja	specifična površina (BET) (m ² /g)	CEC(meq/100 g)
montmorillonit	da	600-800	65-140
illit	ne	~ 100	25
klorit	ne	80	25
vermikulit	da	250	150
kaolinit	ne	6-25	5-15

Količina izmjenjenih kationa također ovisi i o vrsti minerala, temperaturi, pH, koncentraciji, selektivnost minerala prema određenim kationima (Tibljaš, 2011). Vrijednosti pH utječu na vrijednost CEC-a te se mjerenja u laboratoriju obavljaju pri neutralnim vrijednostima pH.

CEC analize se provode korištenjem različitih kationa. Najčešće se provodi izmjena amonijevim ionom pomoću amonijevog acetata, a relativno često se mogu koristiti i kobaltovi heksoamino kompleksi te bakrovi etilen-diaminski i trietilen-tetraminski kompleksi (Ammann et. al., 2005). Za potrebe ovog rada korišten je bakrov etilen-diaminski kompleks $[Cu(en)_2]^{2+}$.

Kvantitativna analiza provodi se spektrometrijom koja se temelji na količini apsorbirane monokromatske svjetlosti u otopini određene koncentracije, tj. količina apsorbirane svjetlosti

(apsorbancija) direktno je proporcionalna koncentraciji neke tvari (etilen-diaminski kompleks) u otopini. Koncentracija analizirane tvari temelji se na Beer-Lambertovom zakonu:

$$A = \log(I/I_0) = \epsilon \cdot c \cdot L$$

Gdje je: A= apsorbancija

I_0 = intenzitet upadnog svjetla

I= intenzitet propuštenog svjetla

ϵ = apsorpcijski koeficijent

c=koncentracija

L=duljina puta zračenja kroz uzorak

Prije svakog spektrofotometrijskog mjerenja izradio se baždarni pravac (kalibracijska krivulja) na temelju standarda s tri koncentracije $[\text{Cu(en)}_2]^{2+}$ (Slika 16 a) i pripadajućih vrijednosti apsorbancija.

Na temelju razlike u koncentracijama između bakrovog etilen-diaminskog kompleksa prije i poslije tretiranja uzoraka može se izračunati vrijednost CEC-a. Spektrofotometrijska kvantitativna analiza provedena je pomoću spektrofotometra HACH DR/4000 (Slika 16 b).



Slika 16. a) Pripremljeni standard za izradu kalibracijske krivulje za potrebe CEC mjerenja b) Spektrofotometar HACH DR/4000.

Otopina bakrovog etilen-diaminskog kompleksa dobivena je dodatkom 10 ml otopine CuSO_4 (31,9 g CuSO_4 razrijeđeno u 200 ml vode) i 20,5 ml otopine etilen-diamina (33,33 ml čistog etilen-diamina u volumenu od 0,5 L vode). Dobivena otopina je razrijeđena destiliranom vodom do volumena 1 L u odmjerne tikvici. Dobivena otopina kompleksa koncentracije je 0,01 mol/L.

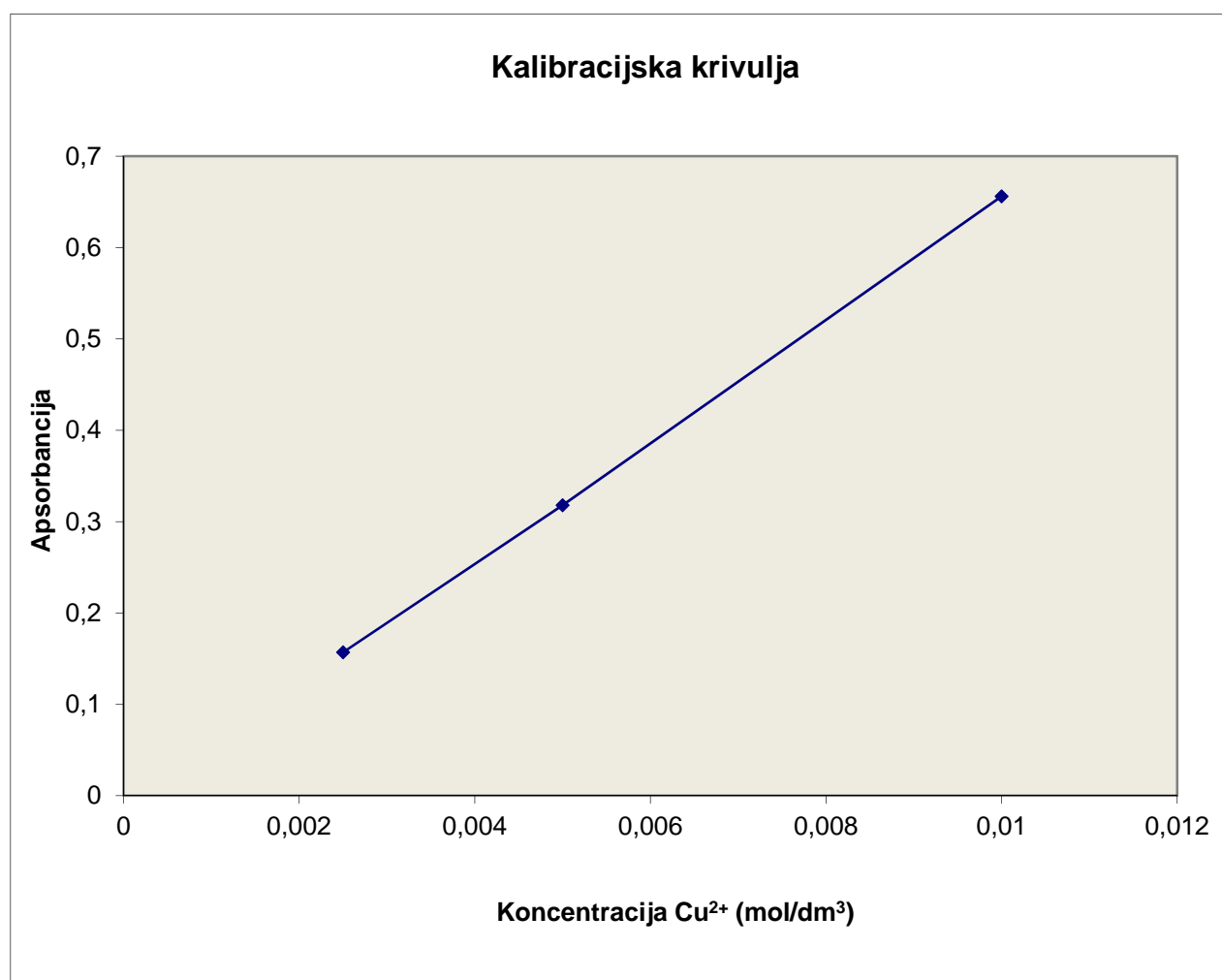
Prvo CEC mjerenje izvedeno je na uzorcima prije uklanjanja karbonata, organske tvari i Fe-Al-Mn oksida/hidroksida, a nakon uklanjanja svih navedenih komponenata provedeno je drugo CEC mjerenje.

Za potrebe CEC analize izvagano je 200 mg svakog uzorka u kivetu volumena 50 ml. Uzorci su prethodno oslobođeni vlage sušenjem 24 sata na 110 °C u sušioniku. U kivete sa sadržajem dodano je 8 ml prethodno pripremljene otopine bakrenog etil diamin kompleksa i sve skupa se treslo 30 min pri 300 rpm na tresilici. Nakon što su sadržaji u kiveti dobro homogenizirani centrifugirani su 10 minuta pri 1500 rpm. Bistra otopina iznad istaloženog uzorka prenesena je u staklenu kivetu spektrofotometra te se mjeri apsorbancija pri valnoj duljini 548 nm.

U Tablici 2 prikazan prikazane su vrijednosti koncentracije i apsorbancije na temelju kojih je konstruiran baždarni pravac za uzorke prije uklanjanja karbonata, organske tvari i Fe-Al-Mn oksida/hidroksida (Slika 17).

Tablica 2. Baždarenje spektrometra standardnim otopinama bakrenog etilen diamina za potrebe mjerenje CEC-a na uzorcima prije uklanjanja karbonata, organske tvari i Fe-Mn-Al oksida/hidroksida

Koncentracija standarda (mol/L)	Apsorbancija pri $\lambda=548$ nm
0,01	0,656
0,05	0,318
0,0025	0,157



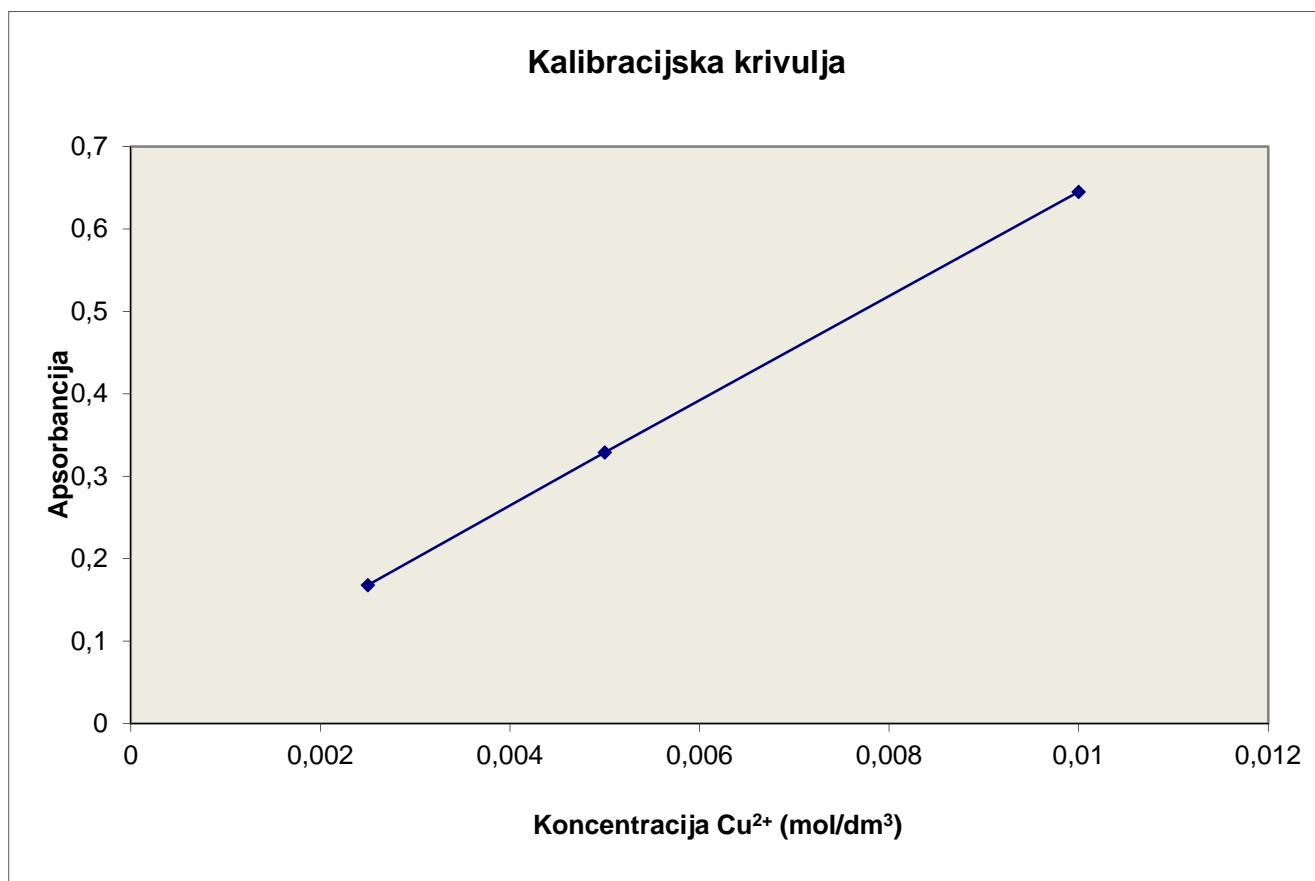
Slika 17. Kalibracijska krivulja (baždarni pravac) konstruirana na temelju vrijednosti iz Tablice 2.

U Tablici 3 prikazan prikazane su vrijednosti koncentracije i apsorbancije na temelju kojih je

konstruiran baždarni pravac za uzorke nakon uklanjanja karbonata, organske tvari i Fe-Al-Mn oksida/hidroksida (Slika 18).

Tablica 3. Baždarenje spektrometra na standardnim otopinama bakrenog etilen diamina za potrebe mjerenja CEC-a na uzorcima nakon uklanjanja karbonata, organske tvari i Fe-Mn-Al oksida/hidroksida

Koncentracija standarda (mol/L)	Apsorbancija pri $\lambda=548$ nm
0,01	0,645
0,005	0,329
0,0025	0,168



Slika 18. Kalibracijska krivulja (baždarni pravac) konstruirana na temelju vrijednosti iz Tablice 3.

2.5. METODA RENDGENSKE DIFRAKCIJE

Rendgenske zrake, poznate kao i X-zrake, područje su elektromagnetnog zračenja s valnim duljinama između 10 i 0,01 nm. Takvo zračenje približno odgovara području između ultraljubičastog i gama zračenja. Osim u radiologiji, najpoznatija primjena rendgenskog zračenja je u kristalografiji za određivanje kristalne strukture kao i fazne analize uzoraka. Fazna analiza uzoraka izvršena je metodom rendgenske difrakcije praha (XRD). Temelji se na difrakciji rendgenskih zraka na mrežnim ravninama kristala. Difrakcijske metode istraživanja dijele se s obzirom na registriranje zračenja na filmske i brojačke tehnike te na metodu praha i metodu monokristala ovisno o obliku uzorka. Instrument za rendgensku difrakciju (opis preuzet iz: Slovenec, 2011; Whinston, 1996) sastoji se od rendgenske cijevi, kamere u kojoj je smješten uzorak i detektora difraktiranog zračenja. Za dobivanje rendgenskih zraka (elektromagnetski valovi reda veličine 10^{-10} m) upotrebljavaju se rendgenske cijevi. Emitiraju zračenje koje prolazi kroz monokromator gdje dolazi do razdvajanja određenih valnih duljina. Nakon prolaska kroz monokromator, snop zraka pada na površinu uzorka koji se sastoji od bezbroj čestica veličine par do nekoliko desetaka μm i pravilne unutrašnje građe koje su u prostoru orijentirane na sve moguće načine. Za vrijeme snimanja pločasti uzorak na metalnom nosaču se zakreće kao i detektor i rendgenska cijev, koja se, pak, zakreće dvostruko većom brzinom. Pri tome se mijenja kut θ pod kojim pada zračenje na površinu uzorka. . Do difrakcije rendgenskih zraka dolazi kada je zadovoljen Braggov zakon (Slika 19):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

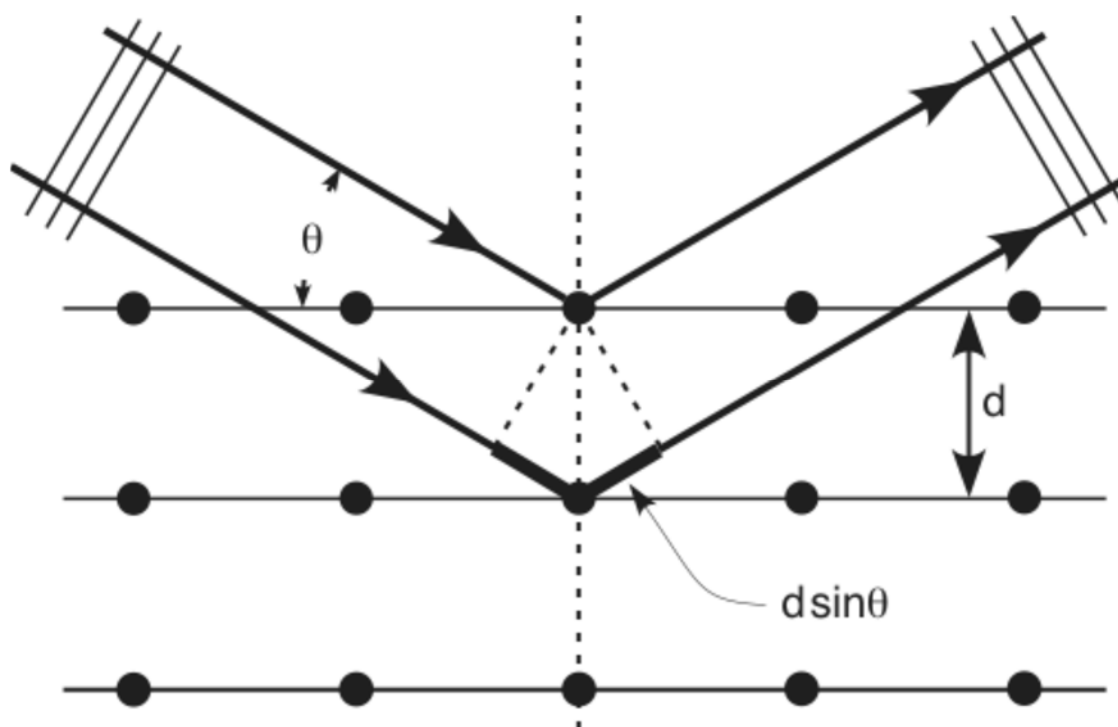
Gdje je: n = cijeli broj koji označava red difrakcije

λ =valna duljina rendgenskog zračenja,

d =međumrežni razmak određenog tipa mrežnih ravnina

θ =kut difrakcije.

Prema Braggovom zakonu do difrakcije na nekom skupu mrežnih ravnina (hkl) s međumrežnim razmakom d_{hkl} dolazi samo uz onaj kut θ_{hkl} za koji je razlika u hodu između zraka reflektiranih s dviju susjednih ravnina jednaka cijelom broju valnih duljina.



Slika 19. Braggov zakon. URL 3.

Osnovna periodičnost kristalne rešetke je reda veličine valne duljine rendgenskih zraka što omogućava pojavu difrakcije. U nizu prostornih smjerova određenih periodičnošću i simetrijom kristala, pojavljuju se difrakcijski maksimumi dovoljnog intenziteta i, kao takvi, mogu se detektirati. Kutni raspored maksimuma ovisi o međumrežnim razmacima, a intenziteti maksimuma ovise o sadržaju jedinične ćelije, odnosno o vrsti i rasporedu atoma u strukturi (Slovenec, 2011).

Snimanjem uzorka dobije se difraktogram (rendgenogram) koji prikazuje ovisnost intenziteta difraktiranog zračenja o kutu θ . Kako je karakterističan za svaku kristaliziranu tvar, služi za identificiranje ispitivanih tvari i određivanje njenih strukturnih parametara. Determinacija nepoznate tvari vrši se uspoređivanjem dobivenih rendgenograma s rendgenogramima poznatih materijala iz baze podataka.

2.5.1. Priprema uzoraka za rendgensku difrakciju

Za potrebe difrakcijske analize snimljeni su orijentirani i neorijentirani preparati. Snimanjem neorijentiranog preparata dobiva se ukupni sastav uzorka („bulk“), a minerali glina određuju se analizom orijentiranih preparata. Za pripremu orijentiranih preparata iz uzoraka su izdvojeni karbonati, organska tvari Fe-Al-Mn oksidi/hidroksidi kako bi se dobila što čišća frakcija minerala glina. Instrument koji se koristio za snimanje uzoraka je rendgenski difraktometar Philips PW3040/60 X’Pert Pro (Slika 20).



Slika 20. Rengenski difraktometar Philips PW3040/60 X’Pert Pro.
Mineraloško-petrografski zavod.

2.5.2. Izrada neorijentiranih preparata

Neorijentirani preparati se koriste da bi se dobila prva informacija o uzorku i kao takvi ne služe za interpretaciju minerala glina jer su njihovi maksimumi slabi i prekriveni maksimumima drugih minerala (kvarc, feldspati, karbonati, gips, pirit, zeolit). Kod neorijentiranih preparata prisutna je nasumična orijentacija čestica te se dobiju svi intenziteti reprezentativni za sve mrežne ravnine. Za pripremu takvih preparata uzorak je potrebno usitniti u čestice veličine oko 5 µm laganim drobljenjem u ahatnom tarioniku te se aluminijski nosač puni tako pripremljenim uzorkom.

2.5.3. Izrada orijentiranih preparata

Za izradu orijentiranih preparata prethodno su izdvojeni karbonati, organska tvar i Fe-Al-Mn oksidi/hidroksidi. Uzorci glina su prethodno na zraku osušeni te su ponovo usitnjeni i homogenizirani u ahatnom tarioniku.

Stockesovim zakonom razdvajaju se čestice različitih veličina. Čestice tonu pod utjecajem gravitacije, a otpor joj pruža tekućina u kojoj dolazi do sedimentacije. Da bi se izračunalo vrijeme potrebno da potone jedna čestica koristi se sljedeći izraz:

$$T = 18\eta h / g(d_p - d_t) D^2$$

Gdje je t = vrijeme potrebno da potone čestica

η = viskoznost

h = visina stupca tekućine

g = gravitacija

d_p = gustoća čestice

d_t = gustoća tekućine

D = promjer čestice

U laboratoriju su se prirodni uvjeti ubrzani centrifugiranjem. Naime, u ovisnosti o radijusu centrifuge i brzine okretaja raste i vrijednost gravitacije.

Za izradu orijentiranih preparata potrebne su glinovite čestice manje od 2 μm . Uzorak prethodno oslobođen od karbonata, organske tvari, Fe-Al-Mn oksida/oksihidroksida potrebno je usitniti i homogenizirati u ahatnom tarioniku. Tako usitnjen uzorak se dodaje u laboratorijsku čašu od 600 ml u koju se dolijeva destilirana voda te se sve skupa pomiješa staklenim štapićima. Uzete su dvije kivete te su označene visine od 4 i 6 cm. Uzorci su prelivevi u kivete te su stavljeni na centrifugiranje 2 min i 6 sekundi. Vrijeme je određeno na temelju Stockesovog zakona. Korištena je centrifuga Technica/Centric 322A pri 1000rpm (okretaja u minuti). Nakon centrifugiranja plastičnom špricom se izvlači frakcija manja od 2 μm te se stavlja u čistu laboratorijsku čašu. Sadržaj iz laboratorijske čaše se nakapava ispod IC lampe na prethodno matiranu stranu stakla radi lakšeg prijanjanja čestica. Od svakog uzorka napravljena su dva preparata. Jedan se snima na difraktometru bez prethodnog tretiranja, a zatim se tretira etilen-glikolom (60°C na 8 sati ili na sobnoj temperaturi dva dana) radi provjere svojstava bubrenja. Drugi se snima nakon pola sata žarenja na 400 °C, a zatim na 550 °C.

3. REZULTATI

3.1.REZULTATI KALCIMETRIJE

Kalcimetrijom je izmjeren udio karbonatne komponente u svakom uzorku, a koja je naknadno uklonjena. Prilikom mjerenja bilo je važno pratiti promjene tlaka i temperature koje mogu utjecati na krajnji rezultat. U Tablici 4 prikazane su vrijednosti udjela karbonata te predviđene odvage potrebne za daljnja istraživanja.

Tablica 4. Udio karbonatne faze u uzorku i pretpostavljena odvaga za daljnja istraživanja temeljena na vlastitoj procjeni.

Oznaka	Udio karbonatne faze u uzorku (%)	Odvaga (g)
1 A	41,5	65
1 BC	63,5	53
1 C	85,4	120
2 A	64,6	50
2 BC	66,3	50
2 C	86,7	130
3 A	56,9	65
3 B	57,8	60
3 C1	60	55
3 C2	75	72
4 A	39,2	70
4 B	58,7	60
4 C	73	73

3.2. REZULTATI MJERENJA ACIDITETA

Mjerenja aciditeta u uzorcima tla izvršena su na pH-metru HACH EC 30. Izmjerene su vrijednosti aktualne (u H₂O) i supstitucijske kiselosti (u CaCl₂). Dobivene vrijednosti su prikazane u Tablici 5.

Tablica 5: Vrijednosti aktualne (u H₂O) i supstitucijske (CaCl₂) pojedinih uzoraka.

Oznaka uzorka	pH (H ₂ O)	pH (CaCl ₂)
1 A	8,2	7,52
1 BC	7,99	7,54
1 C	8,00	7,73
2 A	8,09	7,71
2 BC	8,22	7,73
2 C	8,08	7,20
3 A	8,06	7,69
3 B	8,21	7,36
3C1	8,22	7,63
3 C2	8,16	7,52
4 A	8,10	7,68
4 B	8,13	7,33
4 C	8,26	7,76

3.3. REZULTATI MJERENJA KAPACITETA KATIONSKE IZMJENE (CEC)

Mjerenje kapaciteta kationske izmjene (CEC) se vršilo u dva navrata. Rezultati prvog mjerenja CEC-a na uzorcima prije odvajanja karbonata, organske tvari i Fe-Mn-Al oksida/hidroksida prikazani su u Tablici 6, a rezultati drugog mjerenja CEC-a, tj. nakon uklanjanja karbonata, organske tvari i Fe-Mn-Al oksida/hidroksida prikazani su u Tablici 7.

Tablica 6. Rezultati mjerenja kationske izmjene (CEC-a) bakrovim etilen diaminskim kompleksom na uzorcima prije uklanjanja karbonata, organske tvari i Fe-Mn-Al oksida/hidroksida (mjerene su dvije paralelne probe 1A, 1A*, 1B, 1B* itd).

Uzorak	A	Koncentracija (mol/dm ³)	Izmijenjeno molova	mEq	Masa uzorka	mEq/100 g	pH
1A	0,485	7,45E-03	2,04E-05	0,04075	0,2015	20,23	7
1A*	0,504	7,74E-03	1,81E-05	0,03620	0,1995	18,14	7
1BC	0,526	8,07E-03	1,54E-05	0,03092	0,2077	14,89	7
1BC*	0,543	8,32E-03	1,34E-05	0,02684	0,1987	13,51	7
1C	0,599	9,16E-03	6,71E-06	0,01340	0,1985	6,75	7
1C*	0,597	9,13E-03	6,94E-06	0,01388	0,2010	6,91	7
2A	0,436	6,72E-03	2,62E-05	0,05251	0,2044	25,69	7
2A*	0,443	6,82E-03	2,54E-05	0,05083	0,1988	25,57	7
2BC	0,512	7,86E-03	1,71E-05	0,03428	0,2066	16,59	7
2BC*	0,518	7,95E-03	1,64E-05	0,03284	0,2003	16,39	7
2C	0,547	8,38E-03	1,29E-05	0,02588	0,2020	12,81	7
2C*	0,548	8,40E-03	1,28E-05	0,02564	0,1989	12,89	7
3A	0,492	7,56E-03	1,95E-05	0,03908	0,2021	19,33	7
3A*	0,487	7,48E-03	2,01E-05	0,04027	0,2138	18,84	7
3B	0,503	7,72E-03	1,82E-05	0,03644	0,1966	18,53	7
3B*	0,504	7,74E-03	1,81E-05	0,03620	0,1989	18,20	7
3C1	0,544	8,34E-03	1,33E-05	0,02660	0,2057	12,93	7
3C1*	0,556	8,52E-03	1,18E-05	0,02372	0,2022	11,73	7
3C2	0,559	8,56E-03	1,15E-05	0,02300	0,2171	10,59	7
3C2*	0,562	8,61E-03	1,11E-05	0,02228	0,2001	11,13	7
4A	0,434	6,69E-03	2,65E-05	0,05299	0,2041	25,96	7
4A*	0,432	6,66E-03	2,67E-05	0,05347	0,2139	25,00	7
4B	0,475	7,30E-03	2,16E-05	0,04315	0,1982	21,77	7
4B*	0,471	7,24E-03	2,21E-05	0,04411	0,1986	22,21	7
4C	0,570	8,73E-03	1,02E-05	0,02036	0,1987	10,25	7
4C*	0,567	8,68E-03	1,05E-05	0,02108	0,2073	10,17	7

Tablica 7. Rezultati mjerenja kapaciteta kationske izmjene (CEC-a) bakrovim etilen diaminskim kompleksom na uzorcima nakon uklanjanja karbonata, organske tvari i Fe-Mn-Al oksida/hidroksida (mjerene su dvije paralelne probe 1A, 1A*, 1B, 1B* itd).

Uzorak	A	Koncentracija (mol/dm ³)	Izmijenjeno molova	mEq	Masa uzorka (g)	mEq/100g	pH
1A	0,451	6,94E-03	2,45E-05	0,04896	0,2003	24,44	7
1A*	0,457	7,03E-03	2,37E-05	0,04745	0,2021	23,48	7
1BC	0,444	6,83E-03	2,54E-05	0,05072	0,2017	25,15	7
1BC*	0,464	7,14E-03	2,28E-05	0,04568	0,2000	22,84	7
1C	0,441	6,78E-03	2,57E-05	0,05148	0,2072	24,84	7
1C*	0,444	6,83E-03	2,54E-05	0,05072	0,2027	25,02	7
2A	0,433	6,66E-03	2,67E-05	0,05349	0,2004	26,69	7
2A*	0,428	6,58E-03	2,74E-05	0,05475	0,2015	27,17	7
2BC	0,417	6,41E-03	2,88E-05	0,05752	0,2048	28,09	7
2BC*	0,47	7,24E-03	2,21E-05	0,04417	0,2000	22,09	7
2C	0,495	7,63E-03	1,89E-05	0,03788	0,2007	18,87	7
2C*	0,440	6,77E-03	2,59E-05	0,05173	0,2024	25,56	7
3A	0,427	6,56E-03	2,75E-05	0,05500	0,2014	27,31	7
3A*	0,411	6,31E-03	2,95E-05	0,05903	0,2039	28,95	7
3B	0,382	5,85E-03	3,32E-05	0,06633	0,202	32,84	7
3B*	0,401	6,15E-03	3,08E-05	0,06155	0,2011	30,61	7
3C1	0,422	6,48E-03	2,81E-05	0,05626	0,2001	28,12	7
3C1*	0,416	6,39E-03	2,89E-05	0,05777	0,2008	28,77	7
3C2	0,433	6,66E-03	2,67E-05	0,05349	0,2008	26,64	7
3C2*	0,445	6,85E-03	2,52E-05	0,05047	0,2017	25,02	7
4A	0,447	6,88E-03	2,50E-05	0,04996	0,202	24,73	7
4A*	0,412	6,33E-03	2,94E-05	0,05878	0,2009	29,26	7
4B	0,424	6,52E-03	2,79E-05	0,05576	0,2099	26,56	7
4B*	0,426	6,55E-03	2,76E-05	0,05525	0,2021	27,34	7
4C	0,395	6,06E-03	3,15E-05	0,06306	0,2062	30,58	7
4C*	0,416	6,39E-03	2,89E-05	0,05777	0,2011	28,73	7

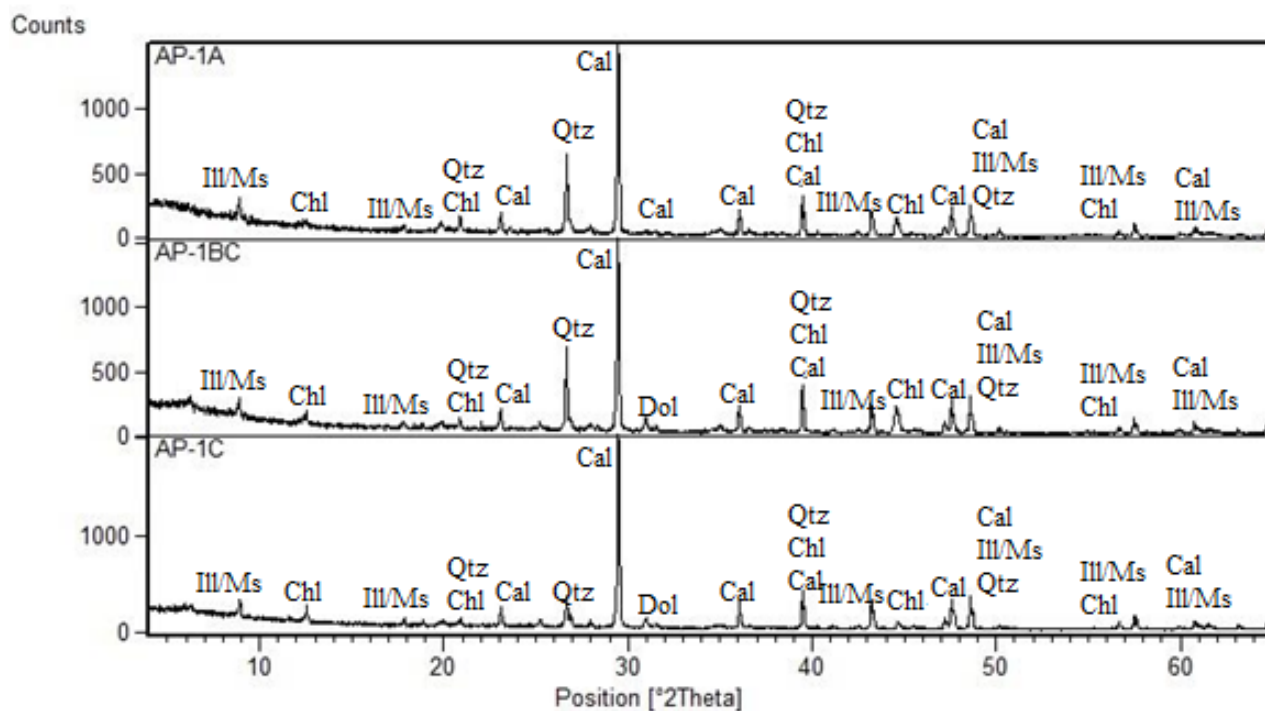
3.4. REZULTATI RENGDENSKE DIFRAKCIJSKE ANALIZE

Rendgenska difrakcijska analiza je provedena sa svrhom odredbe mineralnog sastava istraživanih uzoraka kao i minerala u glinovitim frakcijama. U početnoj fazi snimani su netretirani uzorci na rendgenskom difraktometru Philips PW 3040/60 X'Pert PRO u rasponu $4-65\ 2\theta$ (neorijentirani uzorci) i $2 - 20\ 2\theta$ (orijentirani uzorci). Koristilo se $\text{CuK}\alpha$ zračenje ($\lambda=1,54178\ \text{\AA}$). Neorijentirani uzorci nisu tretirani te je snimljen ukupni mineralni sastav na uzorcima prije uklanjanja karbonata, organske tvari i Fe-Al-Mn oksida/hidroksida. Orijetirani preparati su pripremljeni od uzoraka iz kojih su prethodno uklonjeni karbonati, organska tvar i Fe-Al-Mn oksidi/hidroksidi te su snimani u nekoliko koraka. Prvo su snimani bez ikakvog tretmana, a zatim nakon tretiranja etilen-glikolom. U posljednjoj fazi su snimani nakon žarenja na 400°C i $550\ ^\circ\text{C}$.

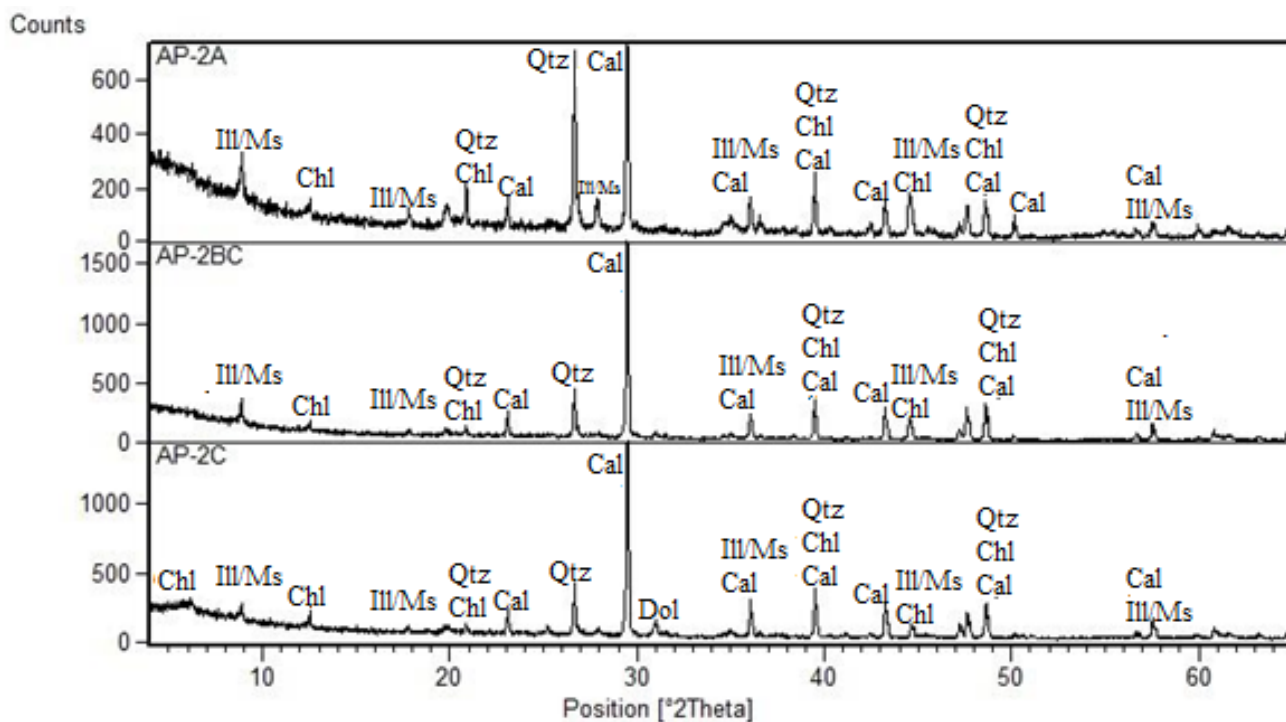
Difraktogrami su interpretirani pomoću programa X'Pert HighScore (PanAnalytical, 2004). Rendgenogrami neorijentiranih i orijentiranih preparata prikazani su na jednom grafičkom prikazu karakterističnim za svaki pojedini lokalitet (Slike 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28).

Vrijednosti međumrežnih razmaka d_{001} prikazane su tablično (Tablice 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21) za orijentirane preparate.

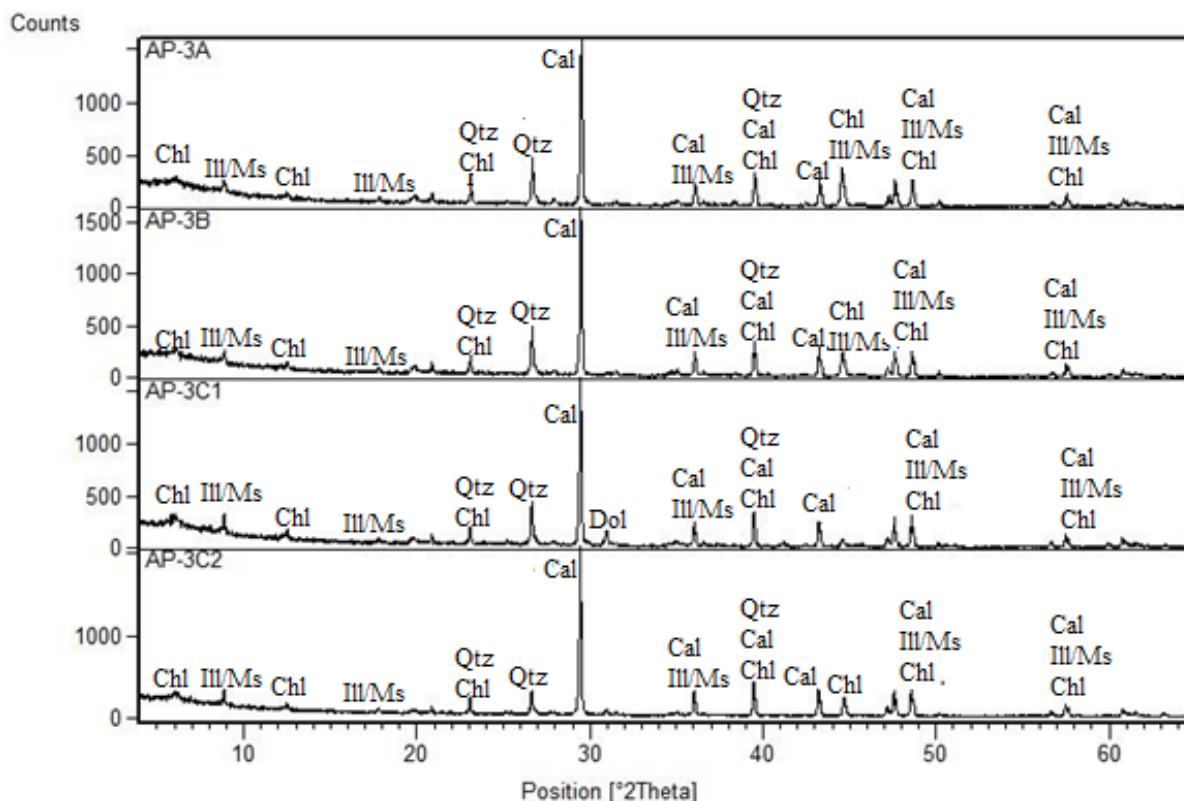
Na temelju oblika difrakcijskih maksimuma, njihovog položaja i intenziteta određeni su minerali glina u svakom uzorkovanom horizontu.



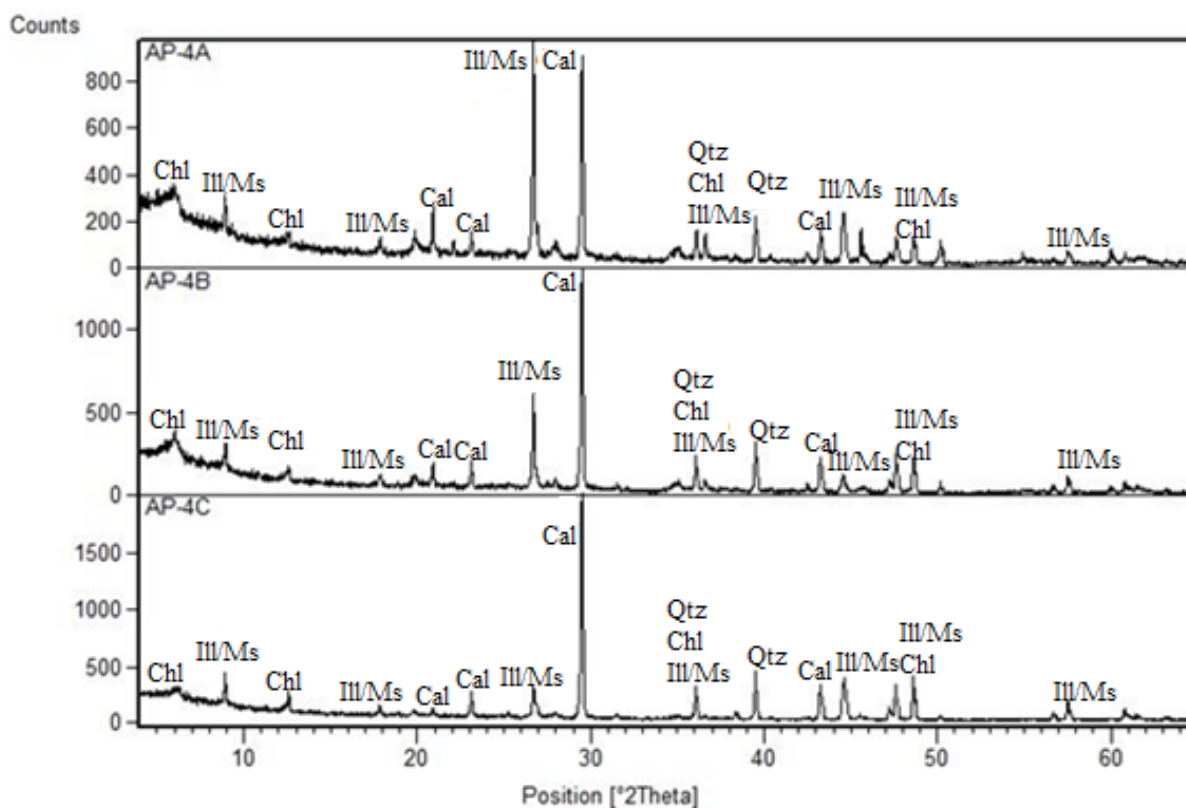
Slika 21. Usporedni prikaz rendgenograma neorijentiranih uzoraka s naznačenim mineralima iz horizonata s lokaliteta 1- Markuševac (Cal – kalcit, Qtz – kvarc, Chl – klorit, Ill/Ms-illit-muskovit, Dol-dolomit).



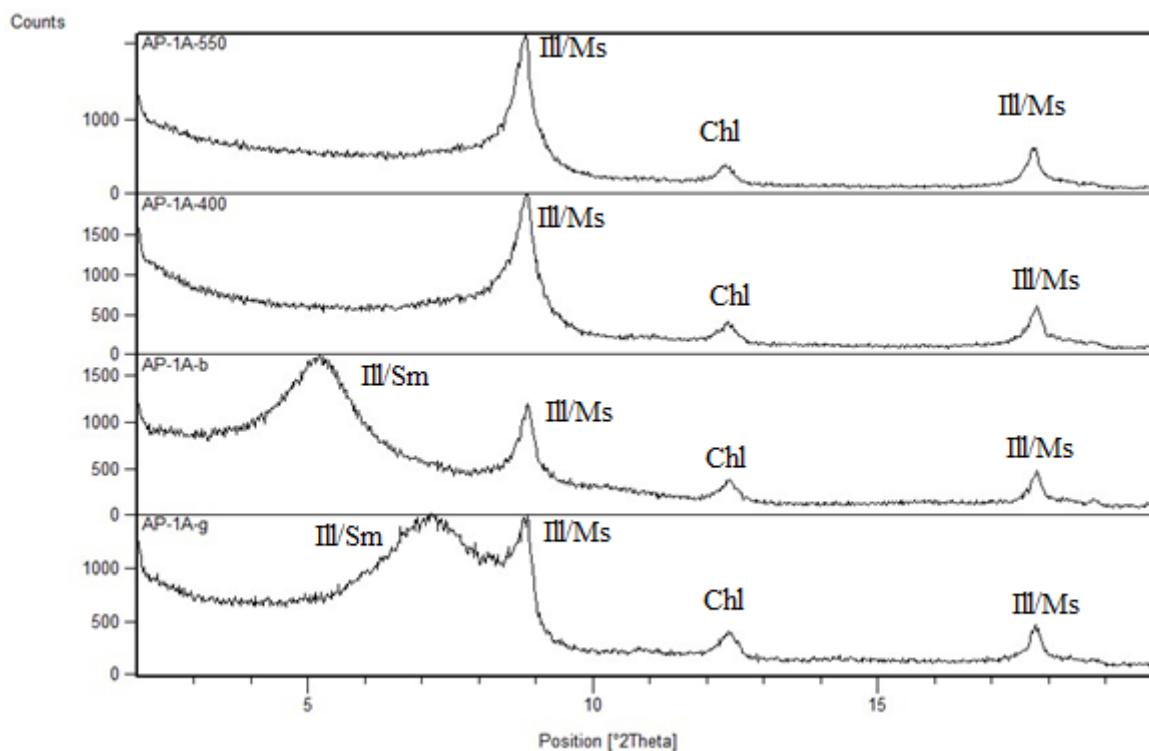
Slika 22. Usporedni prikaz rendgenograma neorijentiranih uzoraka s naznačenim mineralima iz horizonata s lokaliteta 2-Furdini(Cal – kalcit, Qtz – kvarc, Chl – klorit, Ill/Ms-illit-muskovit, Dol-dolomit).



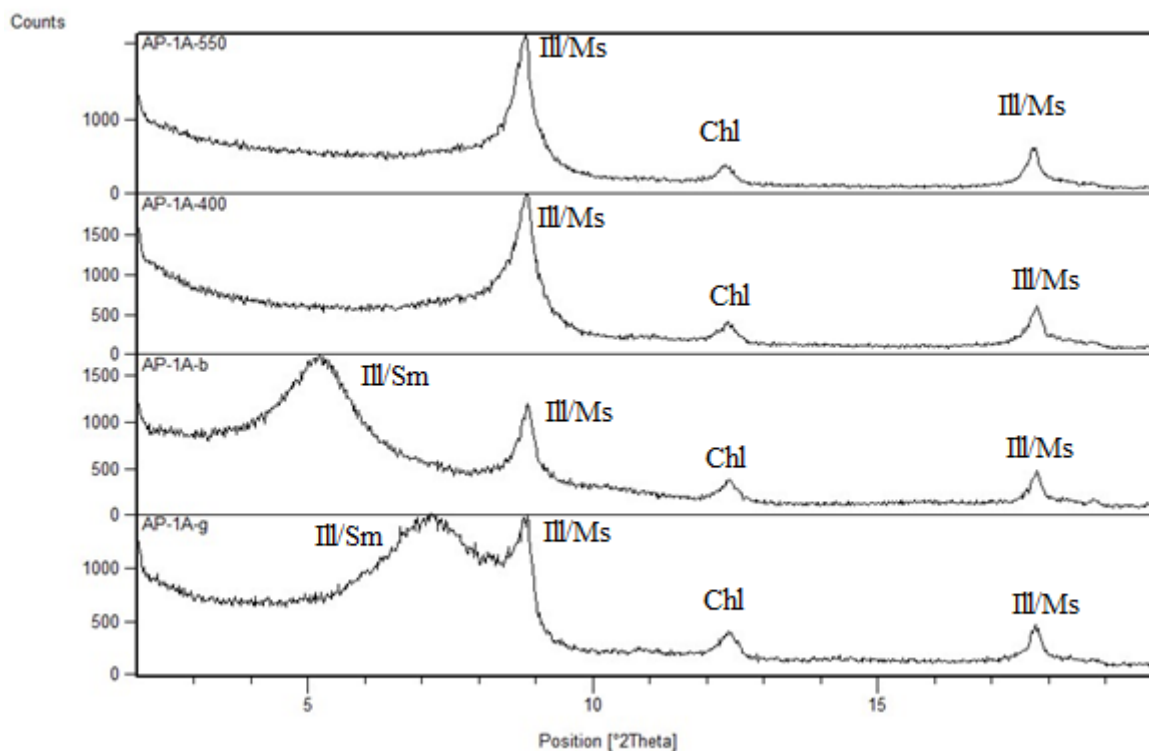
Slika 23. Usporedni prikaz rendgenograma neorijentiranih uzoraka s naznačenim mineralima iz horizonata s lokaliteta 3-Kašina (Cal – kalcit, Qtz – kvarc, Chl – klorit, Ill/Ms - illit-muskovit).



Slika 24. Usporedni prikaz rendgenograma neorijentiranih uzoraka s naznačenim mineralima iz horizonata s lokaliteta 4-Bačun (Cal – kalcit, Qtz – kvarc, Chl – klorit, Ill/Ms- illit-muskovit).



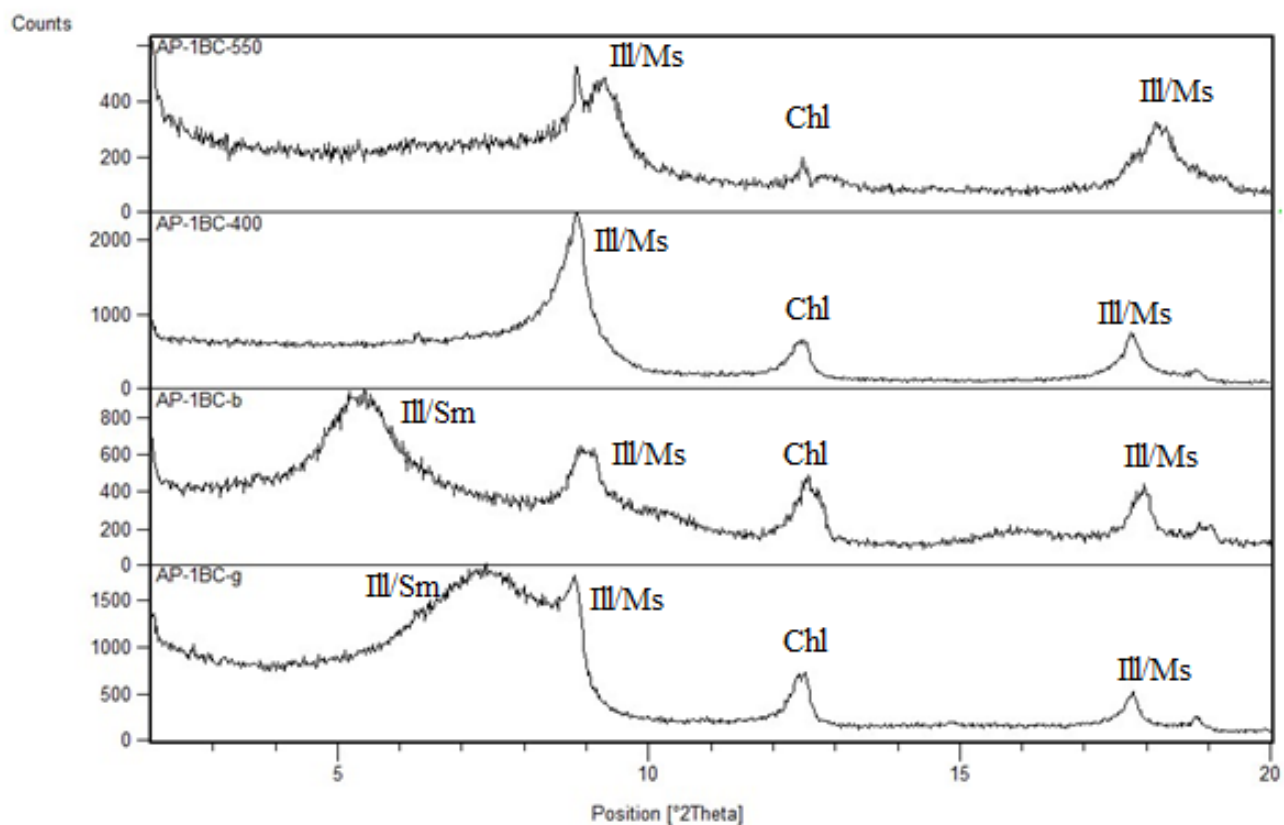
Slika 25. Usporedni prikaz rendgenograma neorijentiranih uzoraka s naznačenim mineralima iz horizonata s lokaliteta 4-Bačun (Cal – kalcit, Qtz – kvarc, Chl – klorit, Ill/Ms- illit-muskovit)



Slika 26. Rendgenogrami orijentiranog uzorka 1A prikupljenog na lokalitetu 1 – Markuševac (Ill/Sm – illit/smektit, Ill/Ms – illit-muskovit, Chl-klorit; 1A-550 – žaren na 550 °C, 1A-400 – žaren na 400 °C, 1A-b – tretirano etilen glikolom, 1A-g – netretirani uzorak).

Tablica 8. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka $d(\text{\AA})$ za pojedine minerale glina u uzorku 1 A prije i nakon tretmana.

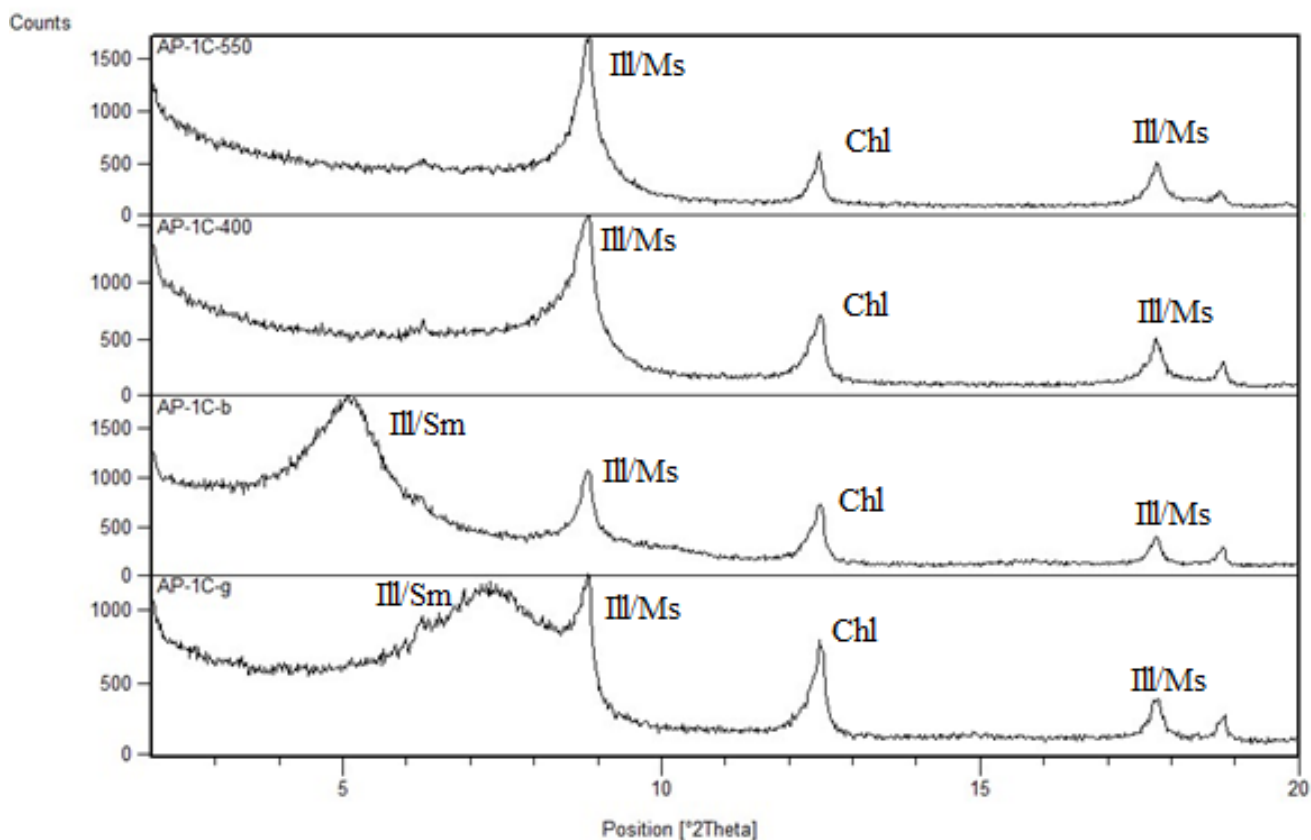
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
12,36632	17,08936	11,2239	12,0335	Illit/smektit
9,96769	9,96707	9,96675	10,00841	Illit-muskovit
7,14708	7,13777	7,15340	7,178157	klorit
5,00109	4,97982	4,98497	4,99751	Illit-muskovit
4,72272	4,71516	4,72272	4,72272	Klorit



Slika 27. Rendgenogrami orijentiranog uzorka 1 BC prikupljenog na lokalitetu 1 – Markuševac (Ill/Sm – illit/smektit, Ill/Ms – illit-muskovit, Chl-klorit; 1BC-550 – žaren na 550 °C, 1BC-400 – žaren na 400 °C, 1BC-b – tretirano etilen glikolom, 1BC- g– netretirani uzorak)

Tablica 9. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku 1 BC prije i nakon tretmana

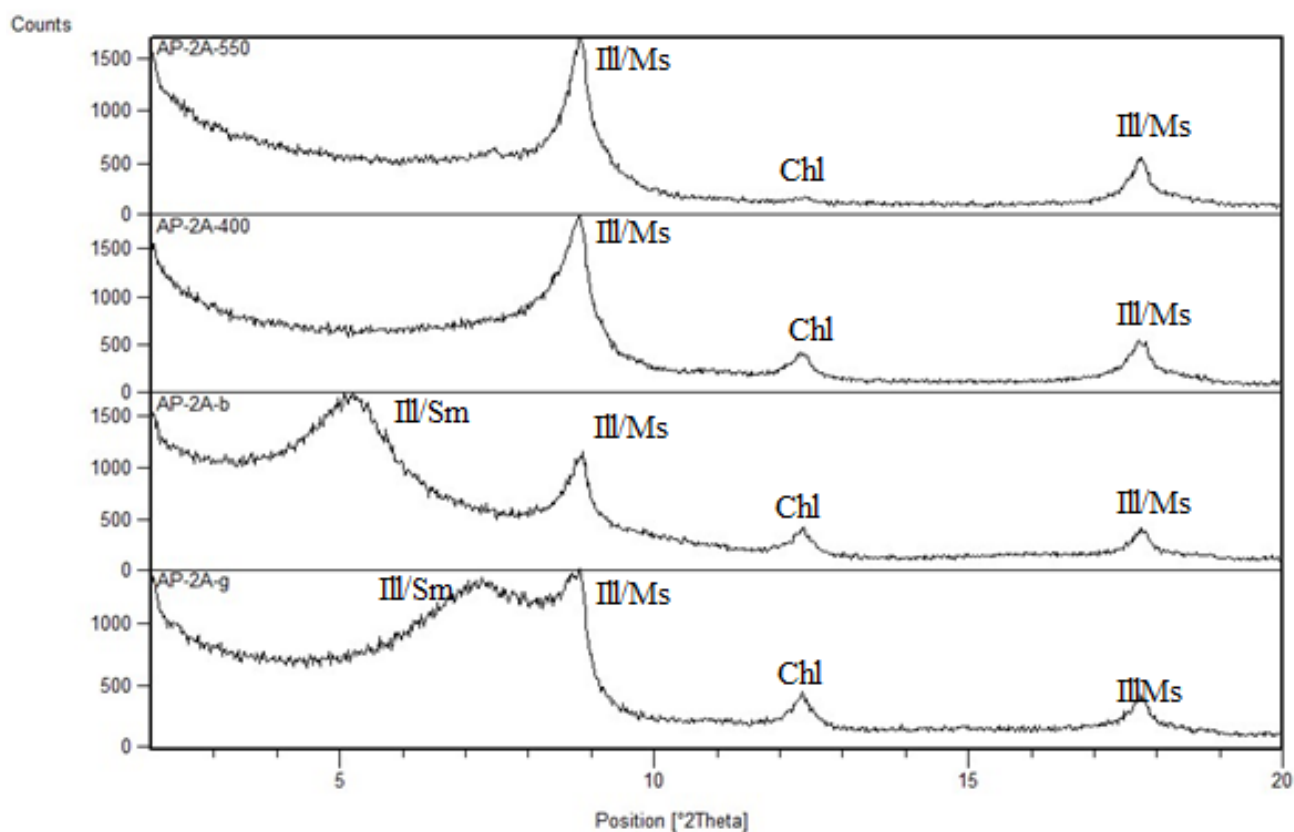
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
12,05132	15,64909	11,5698	12,0917	Illit/smektit
9,98799	9,69117	10,00961	9,98117	Illit-muskovit
7,06667	7,05135	7,05809	7,08552	klorit
4,98085	4,93141	5,00237	4,86809	Illit-muskovit



Slika 28. Rendgenogrami orijentiranog uzorka 1 C prikupljenog na lokalitetu 1 – Markuševac (Ill/Sm – illit/smektit, Ill/Ms-illit-muskovit, Chl-klorit; 1C-550 – žaren na 550 °C, 1C-400 – žaren na 400 °C, 1C-b – tretirano etilen glikolom, 1C –g – netretirani uzorak).

Tablica 10. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku 1 C prije i nakon tretmana.

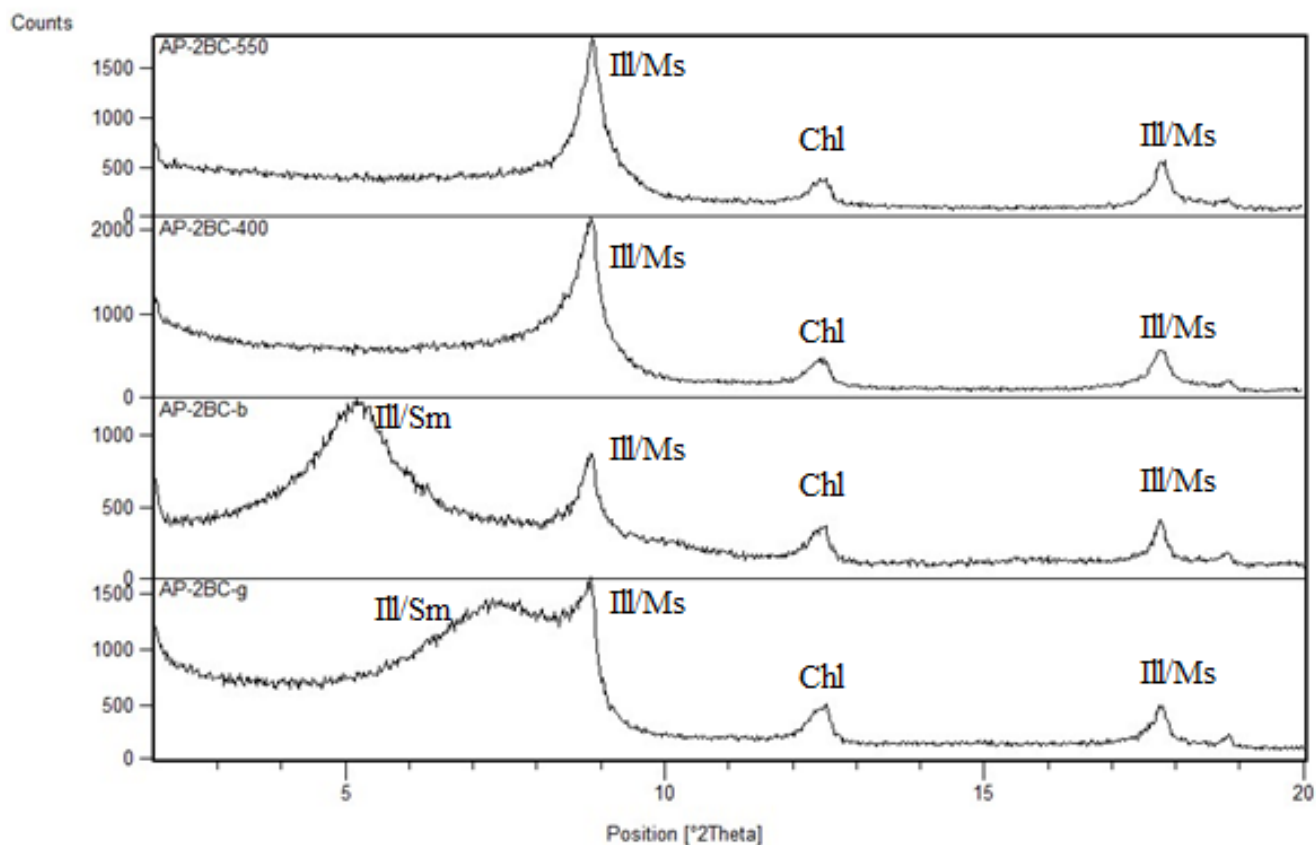
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
12,20351	16,80412	11,6945	12,1382	Illit/smektit
9,96677	9,97181	9,95921	9,97454	Illit-muskovit
7,06522	7,07353	7,06893	7,09496	klorit
4,98666	4,99037	4,99154	4,98567	Illit-muskovit



Slika 29. Rendgenogrami tretiranog orijentiranog uzorka 2 A prikupljenog na lokalitetu 2 – Furdini (Ill/Sm – illit/smektit, Ill/Ms – illit-muskovit. Chl – klorit; 2A-550 – žaren na 550 °C, 2A-400 – žaren na 400 °C, 2A-b – tretirano etilen glikolom, 2A-g – netretirani uzorak).

Tablica 11. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku 2 A prije i nakon tretmana.

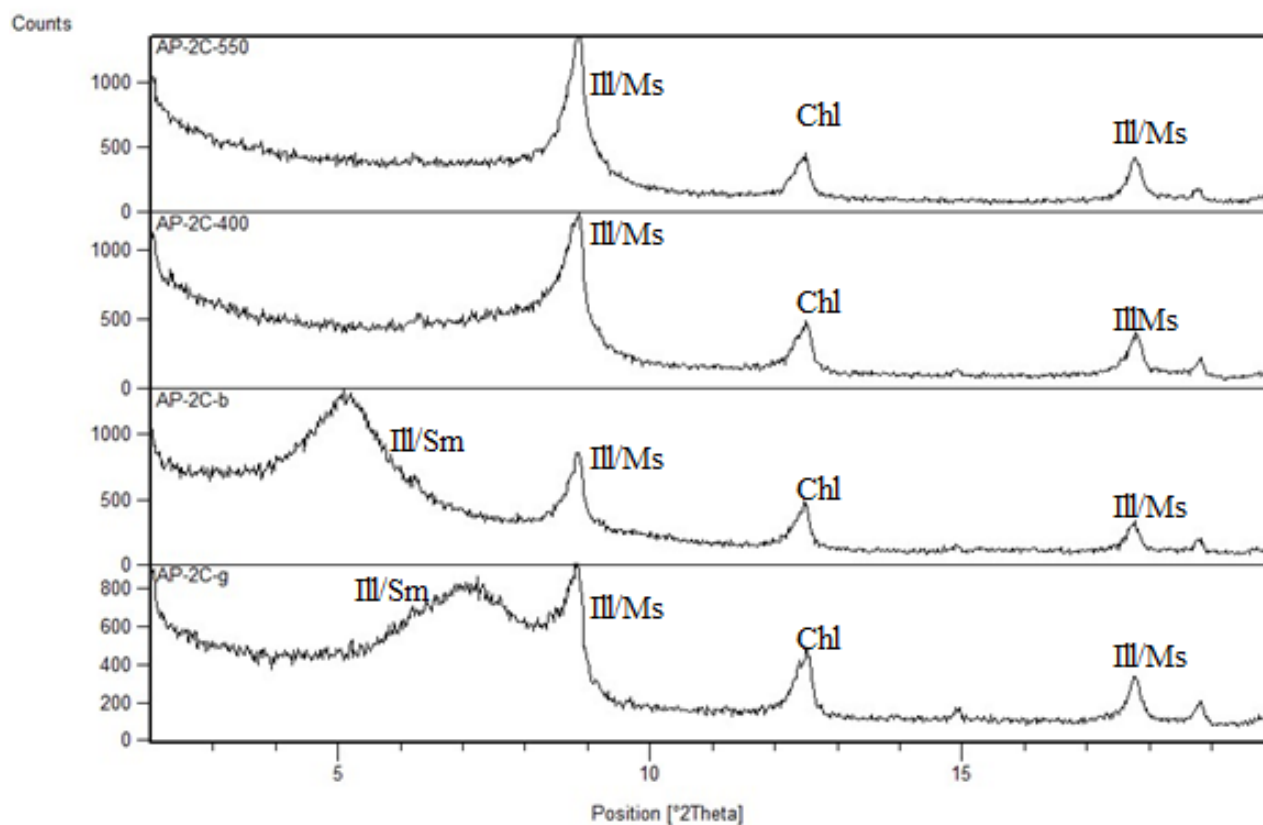
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
12,06771	16,56510	11,6778	12,09170	Illit/smektit
9,98995	9,94664	9,97621	9,98025	Illit-muskovit
7,16479	7,17272	7,15560	7,11788	klorit
4,99386	4,99113	4,99327	5,00615	Illit-muskovit



Slika 30. Rendgenogrami orijentiranog uzorka 2 BC prikupljenog na lokalitetu 2 – Furdini (Ill/Sm- illit/smektit, Ill/Ms – illit-muskovit, Chl-klorit; ; 2BC-550 – žaren na 550 °C, 2BC-400 – žaren na 400 °C, 2BC-b – tretirano etilen glikolom, 2BC-g – netretirani uzorak).

Tablica 12. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka $d(\text{\AA})$ za pojedine minerale glina u uzorku 2 BC prije i nakon tretmana

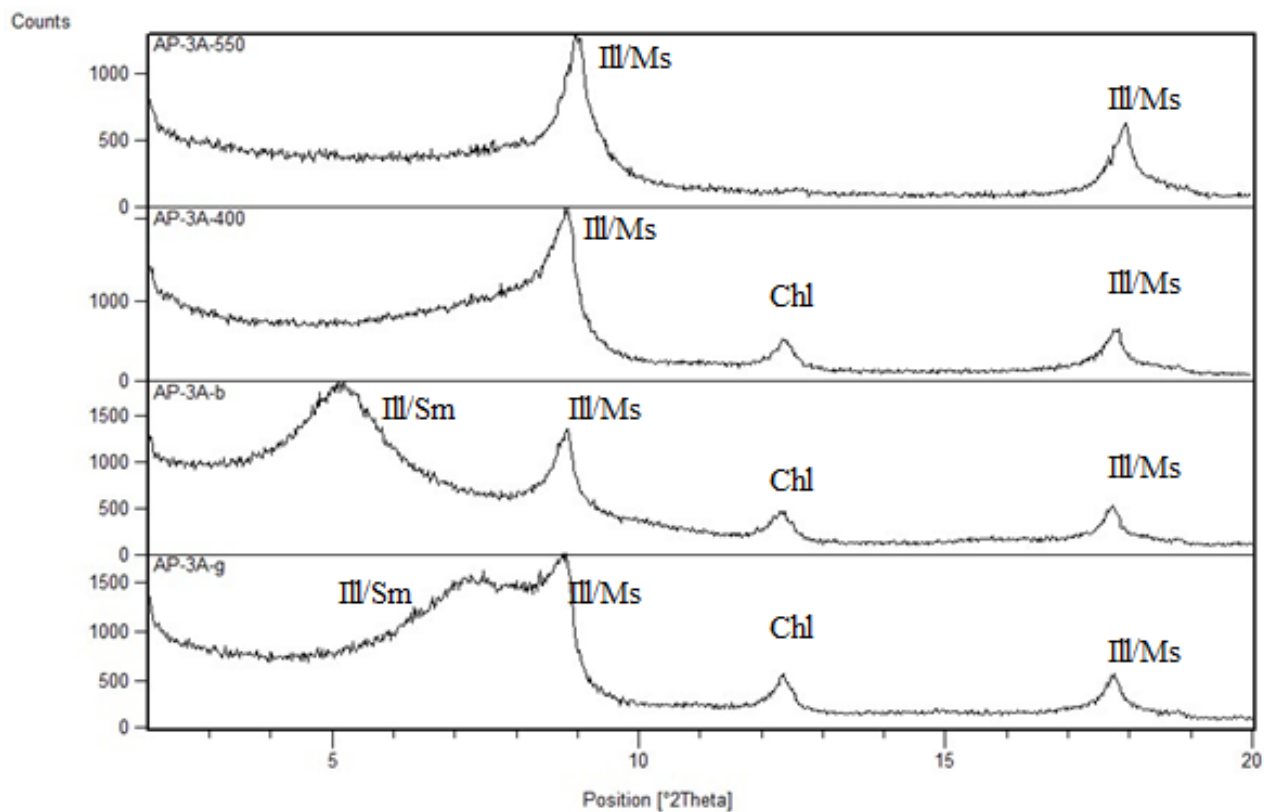
$d(\text{\AA})$	bubreno	400°C	550°C	mineral
12,11791	16,75429	11,78790	12,0529	Illit/smektit
9,96815	9,95579	9,95403	9,95542	Illit-muskovit
7,05577	7,06213	7,07018	7,06526	klorit
4,98679	4,98758	4,97435	4,97162	Illit-muskovit



Slika 31. Rendgenogrami orijentiranog uzorka 2 C prikupljenog na lokalitetu 2 – Furdini (Ill/Sm – illit/smektit, Ill/Ms- illit-muskovit, Chl – klorit; ; 2C-550 – žaren na 550 °C, 2C-400 – žaren na 400 °C, 2C-b – tretirano etilen glikolom, 2C-g – netretirani uzorak).

Tablica 13. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku 2 C prije i nakon tretmana

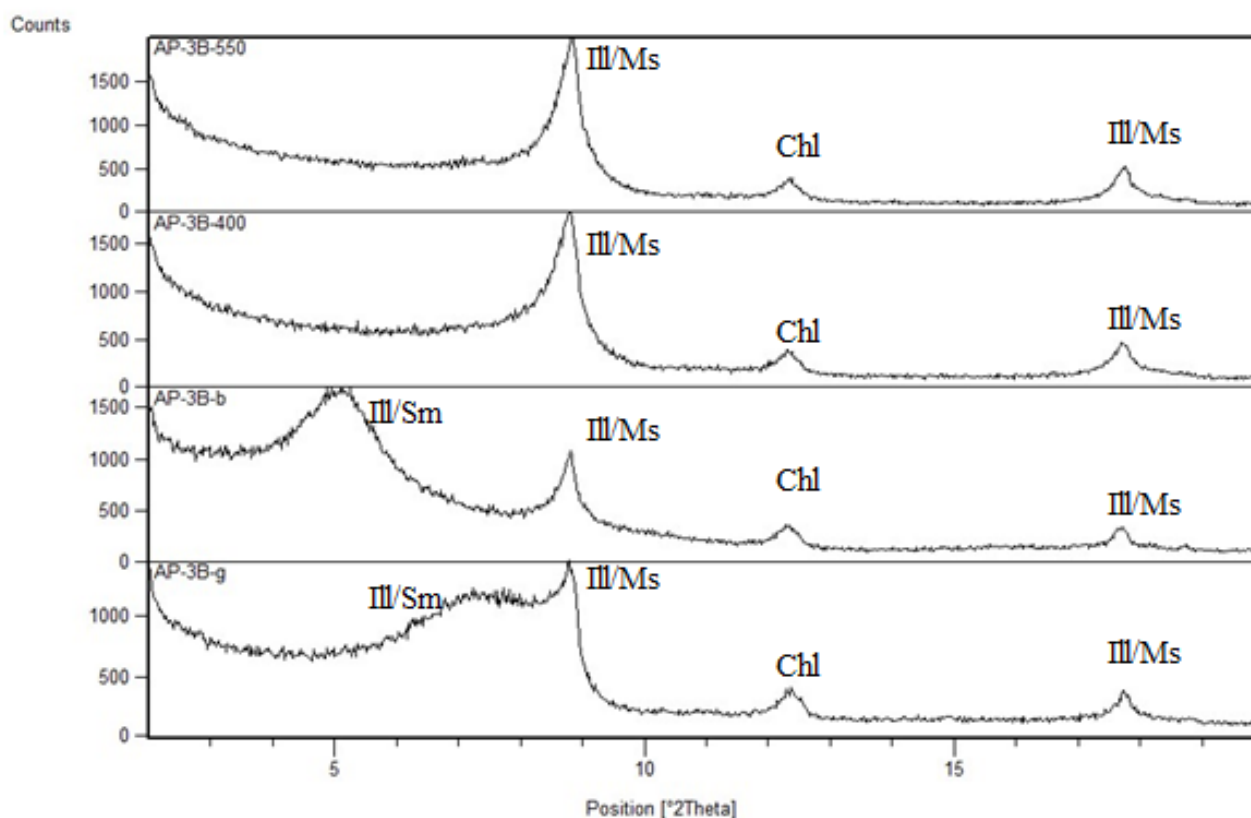
d (Å)	Bubreno	400°C	550°C	mineral
12,2968	17,18562	11,8250	12,0143	Illit/smektit
9,95107	9,97821	9,95893	9,96028	Illit-muskovit
7,05812	7,08196	7,06294	7,06976	klorit
4,98439	4,98743	4,97493	4,99693	Illit-muskovit



Slika 32. Rendgenogrami orijentiranog uzorka 3-A prikupljenog na lokalitetu 3-Kašina (Ill/Sm – illit/smektit, Ill/Ms – illit-muskovit, Chl – klorit; 3A-550 – žaren na 550 °C, 3A-400 – žaren na 400 °C, 3A-b – tretirano etilen glikolom, 3A-g – netretirani uzorak).

Tablica 14. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku 3A prije i nakon tretmana.

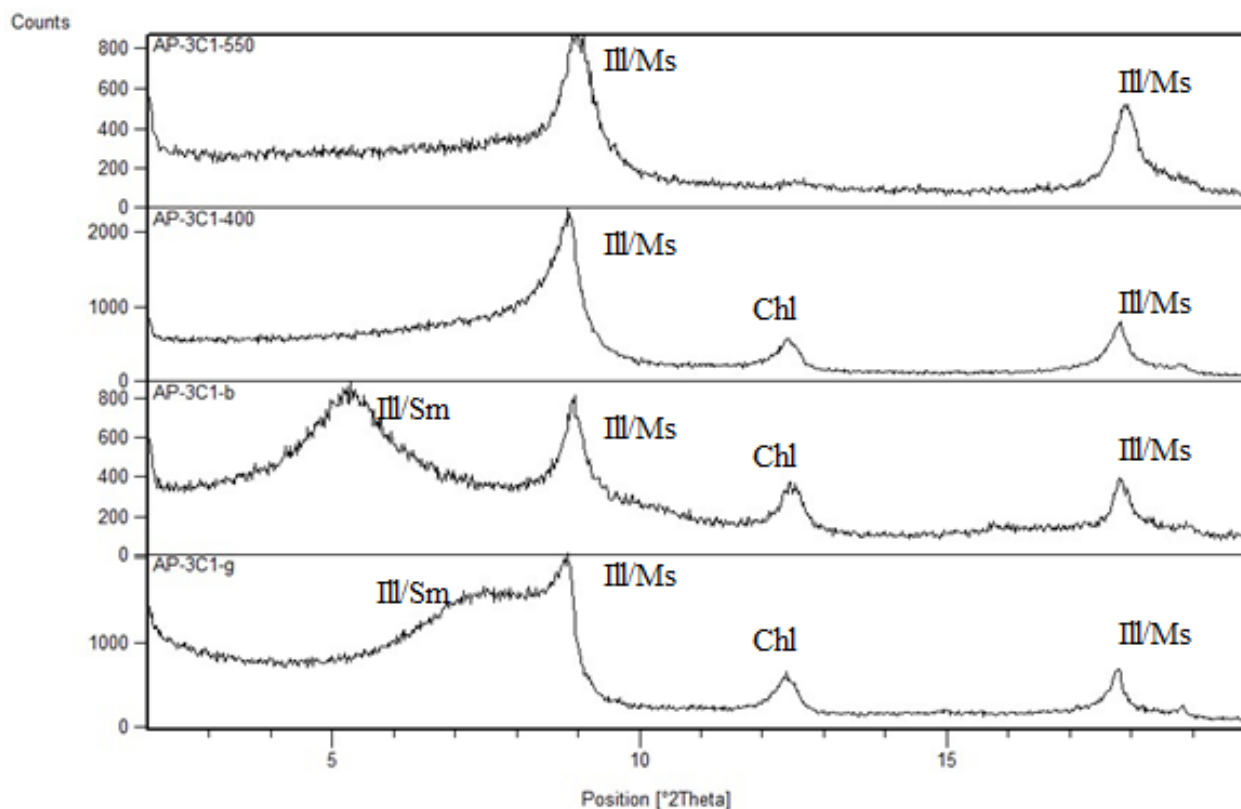
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
12,40759	17,10265	11,9378	12,0143	Illit/smektit
9,99201	9,99092	9,94046	9,74528	Illit-muskovit
7,16505	7,17932	7,15415	7,03357	klorit
4,99486	4,99961	4,98493	4,94324	Illit-muskovit



Slika 33. Rendgenogrami orijentiranog uzorka 3-B prikupljenog na lokalitetu 3-Kašina (Ill/Sm – illit/smektit, Ill/Ms – illit-muskovit, Chl – klorit; 3B-550 – žaren na 550 °C, 3B-400 – žaren na 400 °C, 3B-b – tretirano etilen glikolom, 3B-g – netretirani uzorak).

Tablica 15. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka $d(\text{\AA})$ za pojedine minerale glina u uzorku 3B prije i nakon tretmana.

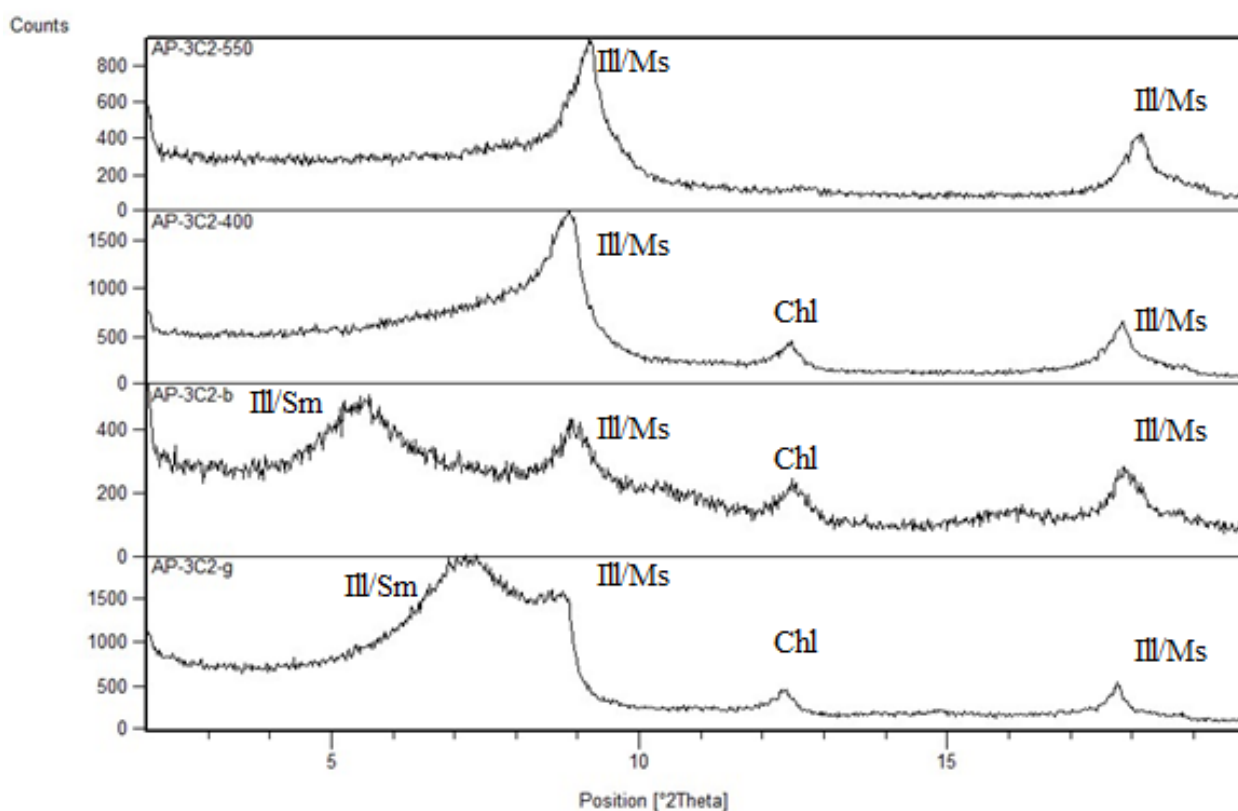
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
12,49988	16,90162	11,8250	12,0143	Illit/smektit
9,95171	10,02649	10,01987	9,96863	Illit-muskovit
7,16240	7,17941	7,16556	7,16201	Klorit
4,99117	5,00541	4,99897	4,99175	Illit-muskovit



Slika 34. Rendgenogrami orijentiranih uzorka 3-C1 prikupljenog na lokalitetu 3-Kašina (Ill/Sm – illit/smektit, Ill/Ms – illit-muskovit, Chl – klorit; 3C1-550 – žaren na 550 °C, 3C1-400 – žaren na 400 °C, 3C1-b – tretirano etilen glikolom, 3C1-g – netretirani uzorak.

Tablica 16. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku 3C1 prije i nakon tretmana.

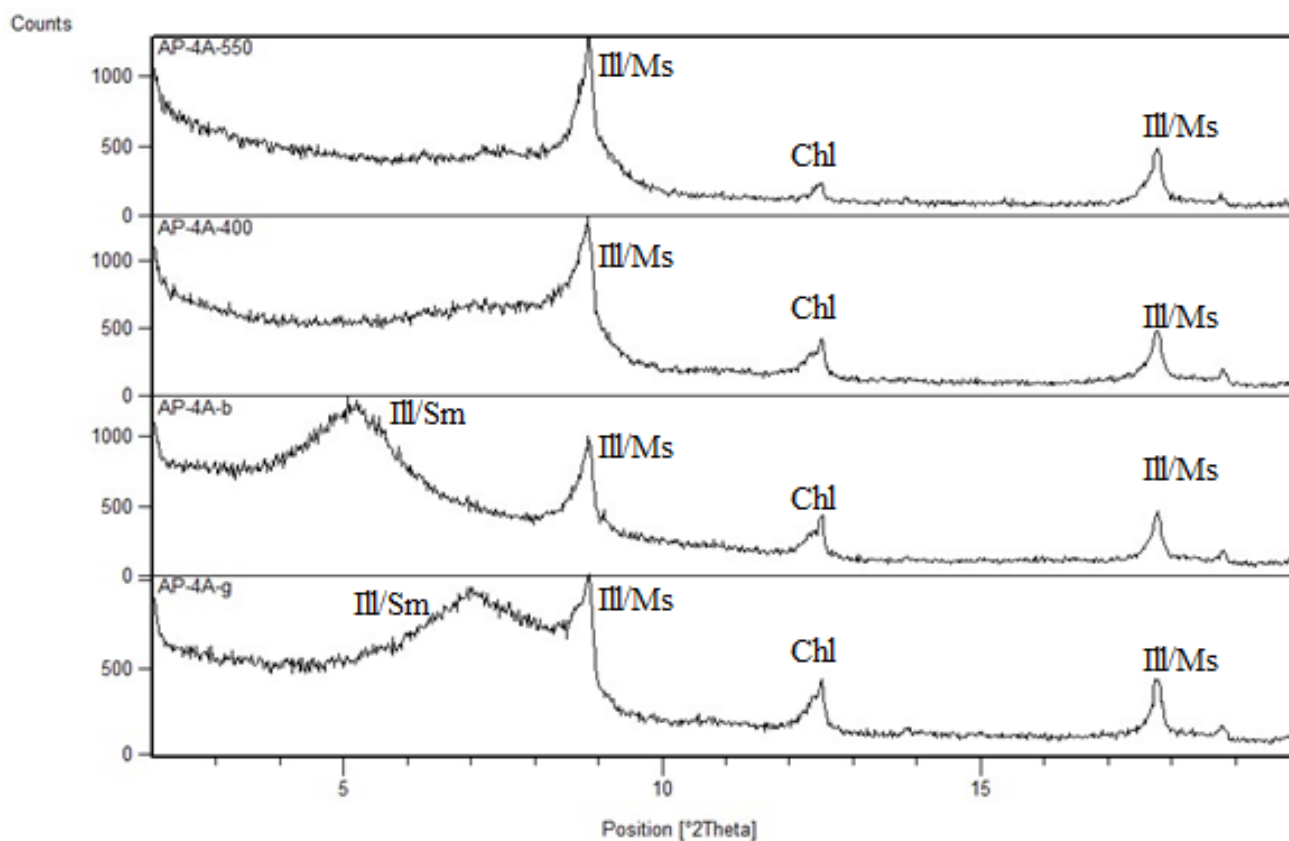
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
12,4962	16,69389	11,9759	12,0971	Illit/smektit
9,97049	9,90559	9,94616	9,90337	Illit-muskovit
7,15371	7,13405	7,13009	7,01136	klorit
4,97671	4,97935	4,97533	4,97733	Illit-muskovit



Slika 35. Rendgenogrami orijentiranih uzorka 3-C2 prikupljenog na lokalitetu 3-Kašina (Ill/Sm – illit/smektit, Ill/Ms – illit-muskovit, Chl – klorit; 3C2-550 – žaren na 550 °C, 3C2-400 – žaren na 400 °C, 3C2-b – tretirano etilen glikolom, 3C2-g – netretirani uzorak).

Tablica 17. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku 3C2 prije i nakon tretmana

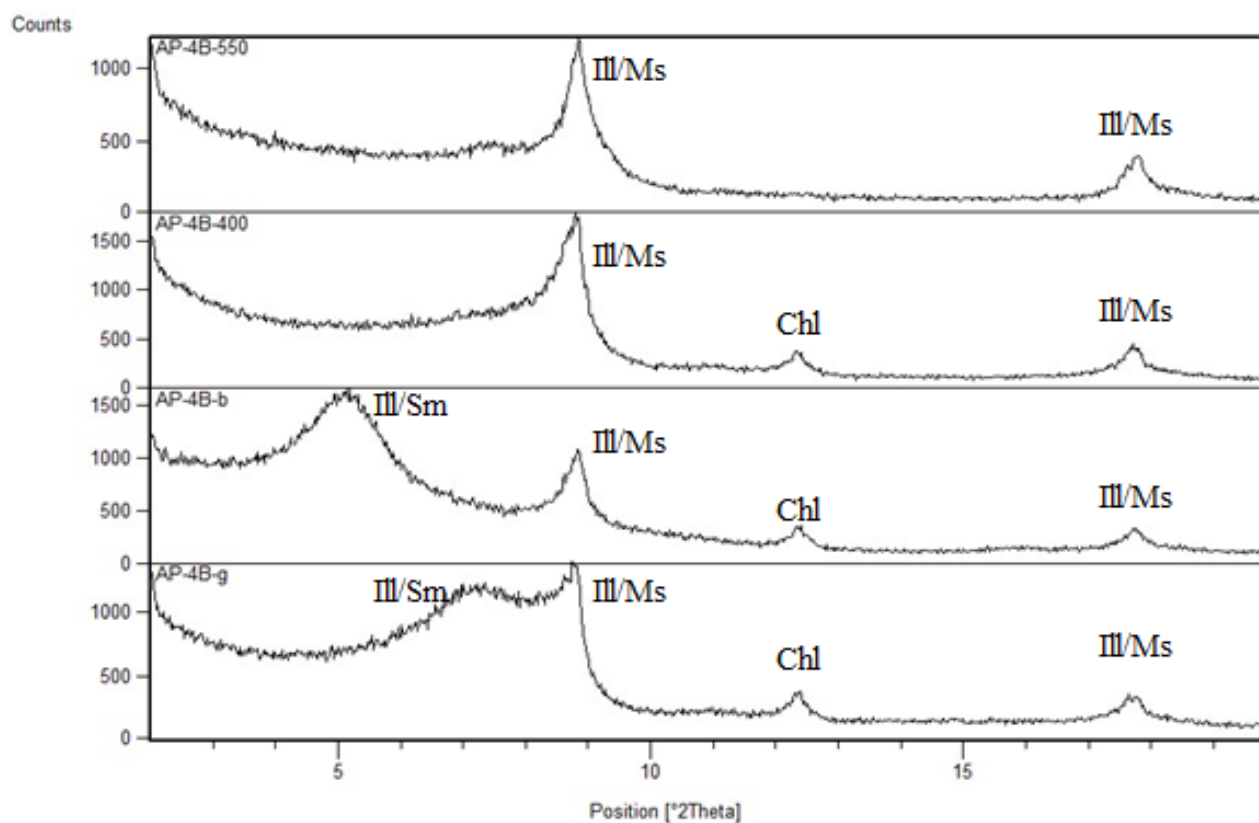
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
12,66702	15,95636	11,8250	12,0529	Illit/smektit
9,96292	9,85855	9,88673	9,60324	Illit-muskovit
7,16102	7,06637	7,11059	7,0917	klorit
4,98701	4,97468	4,96564	4,89357	Illit-muskovit



Slika 36. Rengenogrami orijentiranih preparata uzorka 4A prikupljenog na lokalitetu 4-Bačun (Ill/Sm – illit/smektit, Ill/Ms – illit-muskovit, Chl – klorit; 4A-550 – žaren na 550 °C, 4A-400 – žaren na 400 °C, 4A-b – tretirano etilen glikolom, 4A-g – netretirani uzorak).

Tablica 18. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku 4A prije i nakon tretmana

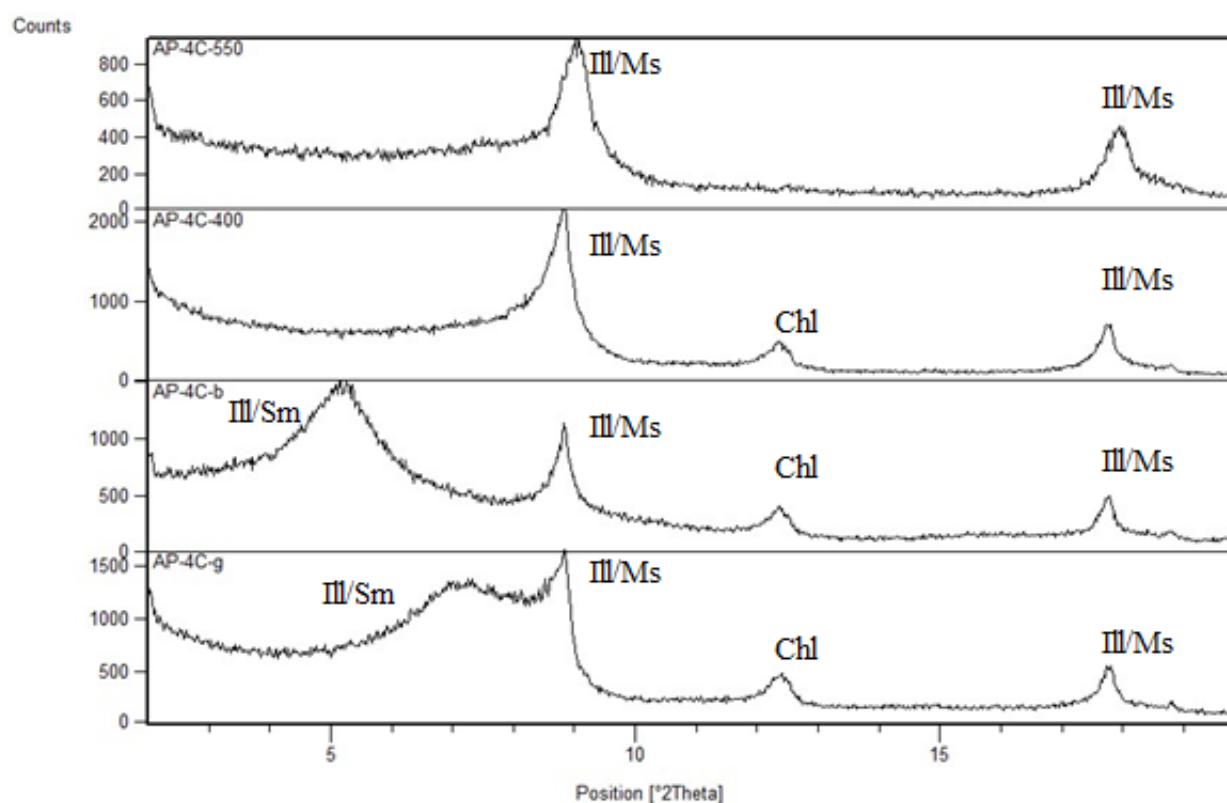
d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
12,61276	16,99754	11,9378	12,0529	Illit/smektit
9,97036	9,97119	9,97609	9,97696	Illit-muskovit
7,07337	7,07426	7,06737	7,07529	Klorit
4,99033	4,98562	4,98575	4,98517	Illit-muskovit



Slika 37. Rengenogrami orijentiranih preparata uzorka 4B prikupljenog na lokalitetu 4-Bačun (Ill/Sm – illit/smektit, Ill/Ms – illit-muskovit, Chl – klorit; 4B-550 – žaren na 550 °C, 4B-400 – žaren na 400 °C, 4B-b – tretirano etilen glikolom, 4B-g – netretirani uzorak).

Tablica 19. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka d(Å) za pojedine minerale glina u uzorku 4B prije i nakon tretmana

d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
12,79011	17,01995	11,9275	12,03163	Illit-smektit
10,02216	9,98833	10,01325	9,98474	illit
7,15581	7,15406	7,15817	7,1485	klorit
4,98243	4,99540	4,99417	4,98178	Illit/muskovit



Slika 38. Rengenogrami orijentiranih preparata uzorka 4C prikupljenog na lokalitetu 4-Bačun (Ill/Sm – illit/smektit, Ill/Ms – illit/muskovit, Chl – klorit; 4C-550 – žaren na 550 °C, 4C-400 – žaren na 400 °C, 4C-b – tretirano etilen glikolom, 4C-g – netretirani uzorak).

Tablica 20. Prikaz vrijednosti međumrežnih razmaka $d(\text{\AA})$ za pojedine minerale glina u uzorku 4C prije i nakon tretmana.

d (Å)	bubreno	400°C	550°C	mineral
12,70589	16,83038	12,0143	11,9378	Illit/smektit
9,98258	9,99056	9,97653	9,67870	Illit-muskovit
7,10942	7,16906	7,16322	7,1348	klorit
4,98900	4,99266	4,98740	4,94072	Illit-muskovit

4. RASPRAVA

U ovom radu proučavani su uzorci prikupljeni na četiri lokaliteta na jugoistočnim padinama Medvednice. Na svakom lokalitetu prikupljeni su horizonti tla i stijene (A,B,C). Horizont C predstavlja samu stijenu laporovitog sastava miocenske starosti. Miocen je na području Hrvatske, pa tako i na području cijelog Panonskog bazena, obilježen izmjenama tektonskih kao i taložnih uvjeta. Izmjenjivali su se marinski i brakični taložni uvjeti. Ovaj diplomski rad opisuje mali dio većeg taložnog okoliša jugozapadnog dijela Panonskog bazena.

Za potrebe ovog diplomskog rada provedeno je mnoštvo laboratorijskih postupaka kako bi se odredio cjelokupni mineralni sastav, s ciljem da se utvrdi vertikalna i horizontalna povezanost mineralnog sastava i ostalih mjerenih svojstava. Kako bi se odredili prisutni minerali glina bilo je potrebno ukloniti sve ostale faze u uzorcima kako ne bi prekrivale maksimume minerala glina na rendgenogramima.

Kalcimetrijom je utvrđen udio karbonata u uzorcima, što je poslužilo i za procjenu odvaga svakog uzorka za dalje laboratorijske postupke. Karbonati su uklonjeni pomoću razrijeđene (5%) octene kiseline kako se ne bi uništili prisutni minerali glina. Naknadno je pomoću vodikovog peroksida uklonjena organska tvar, a Tammovim reagensom uklonjeni su Fe-Al-Mn oksidi/hidroksidi. Procijenjeno je da nakon uklanjanja svih prethodno navedenih komponenata mora ostati približno 5 g svakog uzorka. Za mjerenje kapaciteta kationske izmjene (CEC) izvagane su dvije probe po 0,2 mg. Nakon odvajanja glinovite frakcije (manje od 2 μm) dio uzorka je izgubljen (frakcija veća od 2 μm). Dio preostalog uzorka poslužio je za izradu orijentiranih uzoraka, a dio za potrebe mjerenje CEC-a.

Neorijentirani i orijentirani uzorci snimljeni su metodom rendgenske difrakcije. Neorijentirani uzorci su snimani u većem rasponu (4-65 2θ) kako bi se utvrdio cjelokupni mineralni sastav pojedinog uzorka. Minerali glina su identificirani proučavanjem orijentiranih preparata pomoću dijagrama za identifikaciju minerala glina koji se temelji na razlikovanju prema karakterističnim međumrežnim razmacima (d_{001}) i njihovom ponašanju nakon provedenih tretmana.

Proučavanjem rendgenograma neorijentiranih preparata utvrđeni su maksimumi minerala kvarca (Qtz), illita-muskovita (Ill/Ms), klorita (Chl), kalcita (Cal) i dolomita (Dol). Maksimumi kalcita pokazuju najveći intenzitet u svim horizontima, s iznimkom A horizonta

na lokalitetu 4-Bačun. Na orijentiranim preparatima utvrđeni su maksimumi illita/muskovita, klorita i mješanoslojne gline illita/smektita (Ill/Sm). Na temelju neorijentiranih preparata i kalcimetrijskih mjerenja utvrđeno je da su uzorci jako obogaćeni karbonatnom komponentom. Nakon uklanjanja karbonata, organske tvari i Fe-Mn-Al oksida/hidroksida dobiveni su rendgenogrami na kojima su uočeni isključivo minerali glina.

Na lokalitetu **1-Markuševec** prikupljeni su uzorci različitih horizonata (1A, 1BC i 1C). Na neorijentiranim preparatima ovog lokaliteta uočen je maksimum na 12.61 Å, a analiza orijentiranih preparata pokazala je da se radi o maksimumu mješanoslojne gline illit/smektita. Maksimum illita/smektita također je uočen u orijentiranim preparatima 1A, 1BC i 1C. Prisutnost illita/smektita u uzorku 1A potvrđena je nakon pomaka maksimuma sa 12.36 Å na 17.08 Å (Tablica 7), u uzorku 1BC nakon pomaka maksimuma sa 12.05 Å na 15.65 Å te u uzorku 1C (Tablica 8) nakon pomaka maksimuma sa 12.20 Å na 16.80 Å (Tablica 9). Bubrenje je svojstvo po kojem se prepoznaje prisutnost smektita ili mješanoslojnih glina koje uključuju smektit. Maksimumi smektita i mješanoslojnih glina su vrlo široki i stoga je teško odrediti točan položaj 2θ, ali se sa sigurnošću može potvrditi da su bubreće gline prisutne u svim horizontima, tj. kroz cijeli profil lokaliteta 1-Markuševec. Drugi prisutni minerali glina ovog lokaliteta su zasigurno illiti-muskoviti koji ne pokazuju značajne promjene kao i kloriti prisutni kroz cijeli profil. U neorijentiranim preparatima u horizontu 1A mineral dolomit nije prisutan dok se uočava u horizontima 1BC i 1C.

Na lokalitetu **2-Furdini** profil je vrlo sličnog mineralnog sastava. Orijentirani preparati svih uzoraka potvrditi su prisutnost mješanoslojne gline illit/smektita. Također su i na ovom lokalitetu utvrđeni illiti-muskoviti i klorit. koji nakon tretmana etilen-glikolom i žarenja na 400 °C i 550 °C nisu pokazali značajnije promjene i pomake. U neorijentiranim preparatima maksimum dolomita (31.04 Å) uočen je samo u horizontu 2C

Na lokalitetu **3-Kašina** prisutan je gotovo identičan mineralni sastav i trend u horizontima kao na prethodna dva lokaliteta. Proučavanjem orijentiranih preparata determiniran je illit/smektit. Ostali prisutni minerali glina su također illit-muskoviti i klorit.. U neorijentiranim preparatima maksimumi dolomita su uočeni samo u uzorku 3C1 i u 3C2.

Povećanje intenziteta maksimuma illita/smektita u orijentiranim preparatima dolazi u uzorcima s lokaliteta **4-Bačun** pogotovo u uzorku 4B (12.79 Å). Ostali prisutni minerali su također illiti-muskoviti i klorit. U neorijentiranim preparatima ovog uzorka dolomit nije pronađen. Intenzitet kalcita idući od horizonta A do horizonta C se postupno povećava.

Porijeklo klorita u uzorcima vjerojatno je posljedica trošenja stijena i donosa materijala iz izvorišnih stijena koje čine siliciklastični dio lapora. Klorit je vrlo važan paleoklimatski indikator te se nalazi uglavnom u hladnijim ili nešto manje hladnijim suhim područjima. Illit je vjerojatno nastao trošenjem metamorfnih stijena niskog stupnja metamorfizma ili dijagenze. Povećanjem temperature illit prelazi u muskovit što se složenijim termometrijskim postupcima također može utvrditi.

Prijelaz illita u smektit je geokemijski proces koji se odvija u nekoliko faza. Prvo dolazi do formiranja mješanoslojne gline illit/smektit te se zatim formira smektit. Smektit nastaje u dugotrajnim suhim i kratkim vlažnim periodima maksimalne količine padalina 300 m (Thorez, 1989). Prisutnost smektita također se može pripisati pojavi vulkanskog materijala povezanog s vulkanskom aktivnošću tijekom miocena na širem području Panonskog bazena, a dio smektita se može povezati i sa starijim pretaloženim vulkanskim materijalom (Grizelj et al., 2016).

Količina karbonata može se povezati s uvjetima taloženja (Grizelj i dr., 2016). Na lokalitetu **2-Furdini** kalcimetrijskim mjerenjem uočen je najveći udio karbonatne komponente u odnosu na ostala tri proučavana lokaliteta (Tablica 3). Uzorkovane naslage odgovaraju gornjem miocenu bogatom faunom te se zaključuje da su karbonati u laporu ovog lokaliteta biogenog nastanka. Usporedbom determiniranih minerala glina u uzorcima sa svih lokaliteta vidi se dobra podudarnost s drugim lokalitetima na Medvednici (Grizelj et al., 2016). Dolomit je prisutan uglavnom u laporima svih lokaliteta (osim 4 – Bačun) te je posljedica zamjene kalcijevih iona magnezijevim u kalcitu.

Horizontalno uspoređujući horizonte tla i sedimenata između istraživanih lokaliteta jasno je kako je u profilima svih lokaliteta u horizontima A prisutna miješanoslojna glina illit/smektit. U horizontima B (3-Kašina, 4 – Bačun) i prijelaznim horizontima BC (1-Markuševac, 2-Furdini) miješanoslojne gline illit/smektit su također prisutne. Isto se može reći i za horizonte C što znači da se horizonti proučavanih lokaliteta imaju gotovo identičan mineralni sastav.

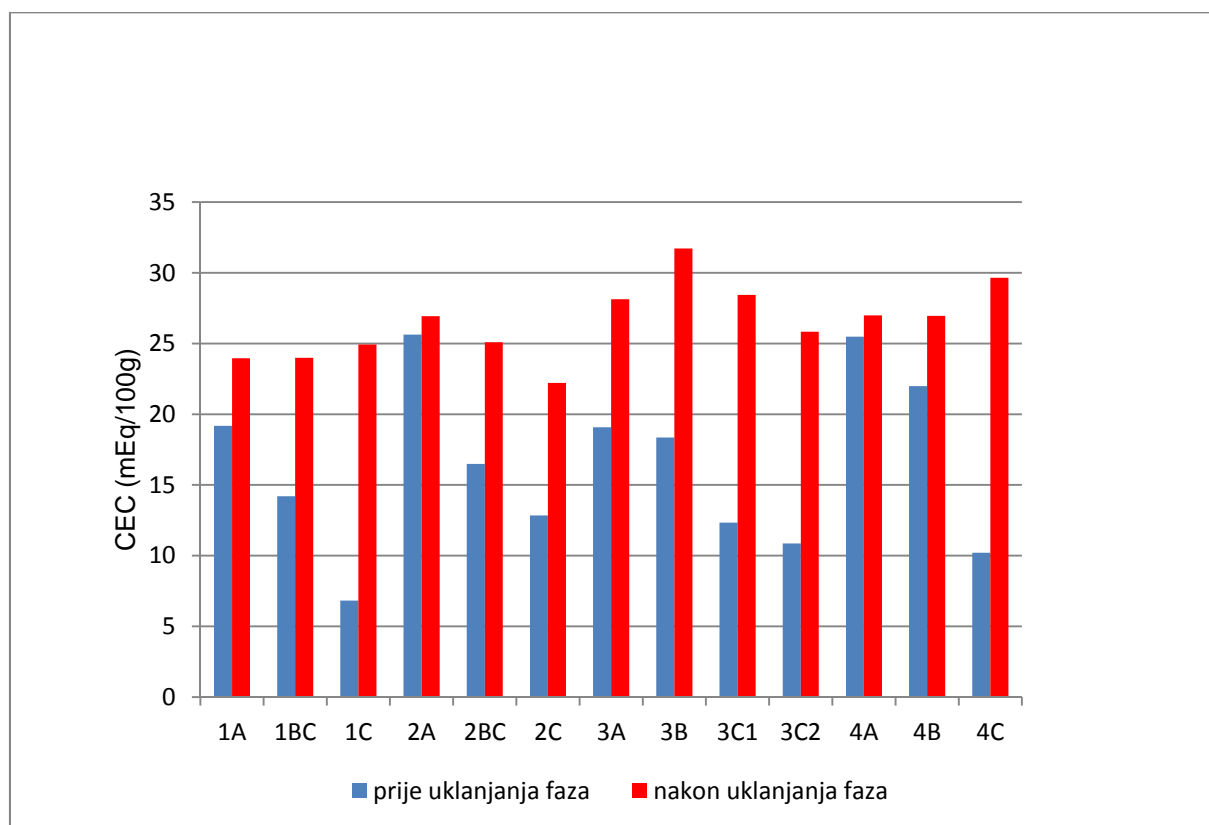
U horizontima svih proučavanih lokaliteta jasno je vidljiva prisutnost bubrećih glina koji naknadno prelaze u illit procesom illitizacije kako je prethodno opisano.

Maksimumi kalcita (Cal) na neorijentiranim preparatima pokazuju različite vrijednosti intenziteta. U neorijentiranim preparatima horizonata A jasno je vidljivo da je intenzitet

kalcita nešto manji u odnosu na ostale horizonte što je vrlo vjerojatno posljedica atmosferskih procesa koji djeluju na otapanje i ispiranje kalcita s površine.

Rezultati mjerenja CEC-a također ukazuju na raspodjelu minerala glina u horizontima tla i sedimenata. Dobivene vrijednosti mjerenja na uzorcima prije i nakon uklanjanja karbonatne faze, organske tvari i Fe-Al-Mn oksida/oksihidroksida grafički su objedinjene (Slika 39). Na uzorcima prije uklanjanja neželjenih faza kod određivanja minerala glina, vrijednosti CEC-a najviše su u A horizontima, nešto niže u B, a najniže u C horizontima. Razlog tome je visok postotak organske tvari u vršnom dijelu odnosno tlu. Organske molekule odlikuje veliki afinitet vezanja kationa što zamjetno povećava vrijednosti CEC-a (Silveira et al., 2002; Vega et al., 2007).

Nakon uklanjanja neželjenih faza dolazi do povećanja vrijednosti CEC-a u svim horizontima.



Slika 39. Histogram vrijednosti CEC-a prije i nakon uklanjanja karbonata, organske tvari i Fe-Al-Mn oksida/hidroksida. CEC vrijednosti predstavljaju uprosječene rezultate dva mjerenja.

Uklanjanjem organske tvari, karbonata i Fe-Al-Mn oksida/hidroksida ostala je uglavnom glinovita frakcija. Gline, osobito bubreće, imaju veću vrijednost CEC-a u odnosu na druge minerale glina. Promatrajući dijagram (Slika 36) jasno je vidljivo da se u svim horizontima svih lokaliteta drastično povećala vrijednost CEC-a što se može povezati s uklanjanjem Fe-Al-Mn oksida/hidroksida koji imaju tendenciju blokiranja bočnih površina minerala glina za adsorpciju (Wu et al., 1999).

Rendgenskom difrakcijskom analizom identificirani su minerali glina illit/smektit, illit-muskovit i klorit. Dobivene vrijednosti CEC-a nalaze se u rasponu standardnih vrijednosti za prisutne minerale, prije svega illit (Tablica 1). Illit/smektit ima značajno veće vrijednosti od izmjerenih, pa se prema vrijednostima CEC-a može zaključiti da u frakciji minerala glina prevladava illit. Vrijednosti CEC-a miješanoslojnih glina variraju te nisu pouzdane za usporedbu.

Vrijednosti aktualne kiselosti su nešto veće od supstitucijske. Zaključuje se da je kiselost uzoraka neutralna do alkalna što pogoduje izmjeni kationa na bridovima paketa minerala glina. Izmjerena kiselost je posljedica prisutnosti karbonata u tlu koji određuju kakvu sredinu.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog istraživanja bio je utvrditi vertikalnu i horizontalnu povezanost među horizontima na temelju kalcimetrije, aciditeta, kapaciteta kationske izmjene te rendgenske difrakcijske analize. Analizirani uzorci su prikupljeni na četiri različita lokaliteta gornjopanonske starosti: 1 – Markuševac, 2 – Furdini, 3 – Kašina, 4 – Bačun na jugoistočnim padinama Medvednice

Minerali glina su determinirani na temelju njihovih karakterističnih bazalnih pikova. Budući da su njihovi maksimumi često prekriveni maksimumima drugih minerala u početnoj fazi uklonjeni su karbonati, organska tvar i Fe-Al-Mn oksidi/hidroksidi te su pripremljeni orijentirani preparati za rendgensku difrakcijsku analizu.

Metoda rendgenske difrakcijske analize provedena je na orijentiranim i neorijentiranim preparatima. Na neorijentiranim preparatima uočeni su kalcit, kvarc illiti- muskovit i dolomit i klorit,, a u orijentiranim preparatima određene su prisutne bubreće miješanoslojne gline (illit/smektit)

Karbonatna komponenta u uzorcima određena je kalcimetrijom. Kalcimetrijska mjerenja su uspoređena s mjerenjima rendgenske difrakcijske analize. Najmanja zastupljenost karbonata je u A horizontu, a najveća zastupljenost u C horizontu. Prisutnost karbonata u uzorcima igra veliku ulogu u kiselosti te je zaključeno da su uzorci neutralni do blago alkalni.

CEC vrijednosti pokazuju sličan trend kroz profile. Prije uklanjanja karbonata, organske tvari i Fe-Al-Mn oksida/oksihidroksida vrijednosti CEC-a su su najviše u A horizontu. Razlog tome je velika zastupljenost organske tvari u A horizontu. Povećanje vrijednosti CEC-a u uzorcima prikupljenih iz svih horizonata posljedica su uklanjanja Fe-Al-Mn oksida/oksihidroksida koji blokiraju bočne površine minerala glina te time sprečavaju adsorpciju.

6. POPIS LITERATURE

Amman, L., Bergaya, F. & Lagaly, G. (2005): Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clays with copper complexes – revisited, *Clay Minerals*, 40, 441-453.

Babić, Lj, Zebec, V. & Županić, J. (1991): Taložne stijene. Hrvatski prirodoslovni muzej, Treće dopunjeno izdanje, Zagreb.

Balen, I., Tišljar, J. & Majer, V. (1975): Petrografske karakteristike lapora okolice Podsuseda na jugozapadnim obroncima Medvednice. *Geol. vjesnik*, 28, Zagreb.

Barton, C. D. & Karathanasis, A. D. (2002). Clay minerals. R. Lal (Ed.), *Encyclopedia of Soil Science* (187-192). New York, USA: Marcel Dekker.

Basch, O. (1981): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, List Ivanić Grad (L 33-81). Geološki zavod, Zagreb, OOUR za geologiju i paleontologiju (1969 – 1976); Savezni geološki institut, Beograd.

Borović, I., Marinčić, S., Majcen, Ž., Rafaeli, P. & Mamužić, P. (1975): Osnovna geološka karta 1:100 000, list Vis K 33-33. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.

Borović, I., Marinčić, S., Majcen, Ž. & Magaš, N. (1977): Tumač Osnovne geološke karte, list Vis 1:100 000. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd, 1–42.

Crnković, B. (1955): Izvještaj o geološkom kartiranju jednog dijela Zagrebačke gore u vezi s pojavama Željeznih ruda. Fond str. Dok. IGI, Zagreb

Crnković, B. (1960): Hornblende-peridotit na sjevernoj strani Medvednice. *Geol. vjesnik* 13, Zagreb.

Crnković, B. (1963): Seizmička karakteristika šireg područja Zagreba. *Arh. geol. zav.* Zagreb.

Foetterle, F. (1861-1862): Bericht über aufnahmen im nordwestlichen Croatien. Verh. Geol. R.A., Wien.

Gorjanović-Kramberger, D. (1882): Die Karst-Erscheinungen im westlichen Theile des Agramer Gebirges. Kroatische Revue, 1, Agram.

Grim, R.E. & Güven, N. (1978): Bentonites-geology, Mineralogy, Properties and Uses.- En: Developments of Sedimentology Vol. 24. 256 pags. Elsevier Scientific Publishing Company.

Grizelj, A., Tibljaš, D., Kovačić & M., Španić, D. (2011): Diagenesis of Miocene pelitic sedimentary rocks in the Sava Depression (Croatia). Clay Minerals 46(1), 59-72.

Grizelj, A., Peh, Z., Tibljaš, D., Kovačić, M. & Kurečić, T. (2016): Mineralogical and geochemical characteristics of Miocene pelitic sedimentary rocks from the south-western part of the Pannonian Basin System (Croatia): Implications for provenance studies, Geoscience Frontiers. 65-80.

Hrvatski geološki institut (1995): Geološka karta Republike Hrvatske 1: 300 000, Hrvatski geološki institut.

Kišpatić, M. (1918): Die Eruptivgesteine und Kristallinischen Schiefer des Agram von Comen und Podsused. Sitzungsber, Akad. Wiss. 48, Wien.

Kochansky-Devidé, V. (1944): Fauna marinskog miocena južnog pobočja Medvednice (Zagrebačke gore). Vjesnik Hrv. drž. geol. zavoda i muzeja 2-3, Zagreb

Kovačić, M. i Grizelj, A. (2006): Provenance of the Upper Miocene clastic material in the southwestern part of the Pannonian Basin. Geologica Carpathica 57(6), 495-510.

Marić, L. (1959): Mineralne facije u metamorfnim stijenama Medvednice (Zagrebačke gore). Geol. Vjesnik 12, Zagreb.

Nědela-Devidé, D. (1954): Izvještaj o proučavanju stratigrafskih i tektonskih odnosa gornje krede u Zagrebačkoj gori u 1952.godini. Ljetopis JAZU 59, Zagreb.

Pamić, J. (1999): Kristalina podloga južnih dijelova Panonskog bazena - temeljena na površinskim i bušotinskim podacima. Nafta, 50 (9), 291-310.

Pamić, J. & Tomljenović, B. (1998): Basic geological data on the Croatian part of Mid-Transdanubian Zone. Acta Geologica Hungarica, 41, 389-340.

Silveira, M. L.A., Alleoni, L. R. F., Camargo, O.A. & Casagrande, J. C. (2002): Copper adsorption in oxidic soils after removal of organic matter and iron oxides, Communications in Soil Science and Plant Analysis, 33, 3581 – 3592.

Slovenec, D. (2011): Opća mineralogija. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 267-268.

Šikić, K. (1995): Geološki vodič Medvednice. Institut za geološka istraživanja, INA Industrija nafte, Naftaplin, Zagreb, 1-199.

Šimunić, A., Pikija, M. & Hećimović, I. (1981): Tumač Osnovne geološke karte, list Varaždin 1:100 000. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd, 1-69.

Šimunić, A., Pikija, M. & Hećimović, I. (1982): Osnovna geološka karta 1:100 000, list Varaždin L 33-69. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.

Thorez, J. (1989). Argilloscopy of weathering and sedimentation. Bulletin de la Société Géologique de Belgique 98, 245-267.

Tucker, M.E. (2001): Sedimentary petrology: an introduction to the origin of sedimentary rocks. Blackwell Science, 272.

Vega, F.A., Covelo E. F., Chao, I. & Andrade, M. L. (2007): Role of different soil fractions in copper sorption by soil. Communication in Soil Science and Plant Analysis, 38, 2887-2905.

Velić, I. & Vlahović, I. (2009): Osnovna geološka karta 1:300 000 Republike Hrvatske. Tumač geološke karte. Hrvatski geološki institut, Zagreb, 129.

Vukotinović, Lj. (1870): O petrefaktih (okaminah) u obće i o podzemnoj flori i fauni susedskih laporah. Rad JAZU 13, Zagreb.

Vukotinović, Lj. (1873): Trećegorje u okolini zagrebačkoj. Rad. Jazu 23, Zagreb.

Whinston, C. (1996): X-Ray Methods, John Wiley & Sons, Chichester, 426.

Wu, J., Laird, D.A. & Thompson, M. L. (1999): Sorption and desorption of copper on soil clay components, Journal of Environmental Quality, 28, 334-338.

MREŽNI IZVORI

URL 1: <https://www.google.com/maps>

URL 2: <https://www.blogs.egu.eu>

URL 3: <https://www.ihrdc.com>

URL 4: <https://www.boundless.com>